

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA DE
ALTA ENTROPIA $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ ENDURECÍVEL POR
PRECIPITAÇÃO

Sara Corrêa Marques

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e
de Materiais

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Rio de Janeiro
Novembro de 2018

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA DE
ALTA ENTROPIA $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ ENDURECÍVEL POR
PRECIPITAÇÃO

Sara Corrêa Marques

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. Dilson Silva dos Santos, D. Sc.

Prof. Luiz Henrique de Almeida, D. Sc.

Prof. Fernando Pereira Duda, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
NOVEMBRO DE 2018

Marques, Sara Corrêa

Interação do hidrogênio com a microestrutura da liga de alta entropia $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ endurecível por precipitação / Sara Corrêa Marques – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

VIII, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 115-121.

1. Ligas de Alta Entropia 2. Ligas de Alta Entropia Endurecíveis por Precipitação 3. Fragilização pelo Hidrogênio I. Santos, Dilson Silva Dos II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título

Agradecimentos

À minha mãe Odette Maria e ao meu pai Antônio Carlos, grandes responsáveis por esta conquista, pelas que já passaram e por todas que ainda virão em minha vida. Obrigada pelo amor, dedicação e suporte incondicionais, pelo forte incentivo aos meus estudos durante toda a minha trajetória e por, tantas vezes, terem se sacrificado em prol da minha educação. Igualmente, ao meu irmão Mateus, pela amizade e cumplicidade em todos os momentos. Vocês são meu porto seguro.

Ao meu orientador e amigo, Dilson Silva dos Santos, pela generosidade e disponibilidade em compartilhar comigo seu precioso conhecimento ao longo de toda a minha trajetória na UFRJ, por sempre confiar e apostar no meu potencial, pelos conselhos e boas conversas.

Aos meus demais familiares e amigos, por todo companheirismo.

Ao meu namorado Lucas, pelo carinho e incentivo na reta final desse mestrado.

A todos os professores que tive durante minha trajetória estudantil, pelo conhecimento transmitido. Em especial, aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ, pela grandiosa contribuição em minha formação como Engenheira e, agora, como Mestre em Ciências.

Às amigas que fiz graças à UFRJ, Ligia Yassuda, Tassiany Yegros, Thais Pintor e Débora Molter, por tornarem mais leve e divertido o decorrer do mestrado e pelo suporte nos momentos mais difíceis.

A toda a equipe do Laboratório de Propriedades Mecânicas, pela excelente acolhida, boa vontade em compartilhar conhecimentos e pelo agradável e divertido ambiente de trabalho. Em especial, ao Leandro Martins, pela ajuda imprescindível em todas as etapas experimentais desse projeto, pelos ensinamentos e bons conselhos.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/ UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.)

INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA DE
ALTA ENTROPIA $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ ENDURECÍVEL POR
PRECIPITAÇÃO

Sara Corrêa Marques

Novembro/2018

Orientador: Dilson Silva dos Santos

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Visando superar a demanda por materiais cada vez mais avançados, uma nova classe de ligas metálicas vem sendo estudada: as ligas de alta entropia. As mesmas foram definidas como ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais que se organizam em uma microestrutura monofásica. O emprego do mecanismo de endurecimento por precipitação em ligas de alta entropia pode proporcionar significativo ganho de resistência mecânica. Atualmente, há um grande esforço em se produzir ligas metálicas com alta resistência mecânica, alta resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio. É nesse contexto que se enquadra o presente trabalho.

Essa dissertação consistiu no estudo da interação do hidrogênio com a liga de alta entropia endurecível por precipitação $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$. Para tal, a liga foi fabricada experimentalmente e, em seguida, submetida a processamento termomecânico. O software de simulação computacional Thermo-Calc[®] foi empregado para auxiliar na escolha da composição. Diversas análises foram conduzidas, incluindo Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios mecânicos. O estudo de interação com o hidrogênio foi realizado através de ensaios de permeação por via gasosa e ensaios de tração em amostras hidrogenadas.

O ganho de resistência mecânica decorrente de precipitação na matriz, obtida através de tratamento térmico de envelhecimento, pôde ser observado pelos ensaios de tração realizados. Foi possível concluir que a liga, tanto no estado solubilizado quanto no estado envelhecido, apresenta baixa difusividade de hidrogênio, comparável a aços inoxidáveis duplex e a inconéis. Os resultados experimentais obtidos demonstram o caráter promissor da liga fabricada para aplicações em ambientes severos.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

INTERACTION OF HYDROGEN WITH THE MICROSTRUCTURE OF THE
PRECIPITATION-HARDENED HIGH ENTROPY ALLOY

$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$

Sara Corrêa Marques

November/2018

Advisor: Dilson Silva dos Santos

Department: Materials and Metallurgical Engineering

In the context of overcoming the requirements for materials with exceptional properties, a new class of alloys is being studied. High entropy alloys were defined as solid solution alloys that contain multiple principal elements. The concept of high entropy alloys introduces a new path of developing advanced materials with unique properties. The possibility to promote the precipitation hardening mechanism in high entropy alloys means an important gain in mechanical performance. Nowadays, there is a great effort in producing metallic alloys with high mechanical resistance associated with high resistance to corrosion and to hydrogen embrittlement. It is in this context that the present work fits.

The interaction between hydrogen and the microstructure of the precipitation-hardened high entropy alloy $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ was investigated in the present work. The alloy was experimentally fabricated and, subsequently, thermo-mechanically processed. Computer simulation via Thermo-Calc[®] was used to aid the determination of the composition. Several analyses were conducted, including X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) e mechanical tests. The study of the hydrogen interaction with the alloy was analyzed by gaseous permeation tests e tensile tests in hydrogenated samples.

The improvement of mechanical properties by precipitation hardening was observed by analyzing the tensile tests. Low hydrogen diffusivity was observed at the alloy in the homogenized and precipitated states, comparable to duplex stainless steels and inconels. The experimental results obtained in the present work demonstrate the promising properties of the fabricated alloy for severe applications.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Ligas de alta entropia	4
3.1.1. Origem e primeiras considerações	4
3.1.2. Definição	9
3.1.3. Os quatro efeitos principais	10
3.1.3.1. Efeito da elevada entropia	11
3.1.3.2. Distorção severa da rede	12
3.1.3.3. Difusão lenta	14
3.1.3.4. Efeito coquetel	16
3.1.4. Famílias e potenciais aplicações	16
3.1.5. A liga de Cantor	17
3.1.6. HEAs não equiatômicas monofásicas	28
3.1.7. HEAs com efeito TWIP	33
3.1.8. HEAs com efeito TRIP	36
3.1.9. HEAs endurecíveis por precipitação	40
3.2. Interação do hidrogênio com a microestrutura dos metais	45
3.2.1. Entrada e transporte	46
3.2.2. Difusividade e solubilidade	49
3.2.3. Fragilização pelo hidrogênio	53
3.2.3.1. Teoria da pressão interna	54
3.2.3.2. Formação de hidretos	55
3.2.3.3. Teoria da decoesão	55
3.2.3.4. Teoria do aumento de plasticidade localizado	55
3.2.3.5. Teoria do conceito defectante	56
3.2.4. Técnicas experimentais para o estudo da interação do hidrogênio com os metais	57
3.2.4.1. Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)	57
3.2.4.2. Permeação por via gasosa	58
3.2.4.3. Permeação eletroquímica	60
3.2.5. Fragilização pelo hidrogênio em aços	61

4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	67
4.1. Material.....	67
4.2. Metodologia experimental	67
4.2.1. <i>Design</i> da liga.....	67
4.2.2. Fabricação da liga	68
4.2.2.1. Fusão.....	68
4.2.2.2. Processamento termomecânico	70
4.2.3. Análise de difração de raios X (DRX)	72
4.2.4. Caracterização microestrutural.....	72
4.2.5. Estudo da interação da liga com o hidrogênio.....	73
4.2.5.1. Permeação por via gasosa.....	73
4.2.5.2. Ensaio mecânicos	74
4.2.5.3. Fractografias.....	75
4.2.6. Diagrama esquemático da metodologia experimental	75
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1. Caracterização da liga	76
5.1.1. Simulação computacional	76
5.1.2. Análise de difração de raios X (DRX)	82
5.1.3. Caracterização microestrutural.....	86
5.1.4. Propriedades mecânicas	88
5.2. Interação da liga com o hidrogênio.....	93
5.2.1. Permeação por via gasosa.....	93
5.2.2. Ensaio de tração em amostras hidrogenadas	102
5.2.3. Análise Fractográfica	107
6. CONCLUSÕES	112
7. TRABALHOS FUTUROS.....	114
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115

1.INTRODUÇÃO

Durante muitos anos, a produção de ligas metálicas foi baseada em um ou dois componentes principais, com adições minoritárias de elementos de liga. A grande maioria das ligas de alto desempenho empregadas industrialmente hoje em dia segue esta premissa e foi desenvolvida na década de 70, quando a demanda por materiais que suportassem altos requisitos estruturais atingiu seu ápice. Desde então, novas composições e rotas de processamento vêm sendo exploradas visando corresponder os desafios impostos na produção de materiais com propriedades excepcionais para aplicações em meios severos [1, 2].

Nesse contexto, no início dos anos 2000, surge no meio científico um novo conceito de ligas. Ligas de alta entropia são definidas como ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais que se organizam em uma microestrutura simples, de modo geral, monofásica e com os elementos constituintes dispostos de maneira aleatória em uma solução sólida. Tal simplicidade se deve à elevada entropia característica das mesmas. Essa nova classe de ligas aumenta exponencialmente o leque de possibilidades na obtenção de novas composições e de materiais com propriedades únicas [1, 3, 4].

A exploração experimental da vasta gama possível de composições de ligas de alta entropia destaca propriedades promissoras quando comparadas a ligas metálicas convencionais como elevada dureza; ótimo balanço entre resistência mecânica e ductilidade, especialmente sob temperaturas criogênicas; estabilidade térmica elevada; excelente resistência à oxidação em altas temperaturas e resistência à fluência. Tais propriedades evidenciam a potencial aplicabilidade dessa nova classe de ligas em setores como o espacial, eletrônico, energético e metalúrgico [5].

Ligas de alta entropia monofásicas com empacotamento cfc destacam-se por apresentarem um surpreendente balanço entre resistência mecânica e ductilidade, associado a elevada tenacidade à fratura, sob temperaturas criogênicas [6]. Tais propriedades fizeram com que as mesmas fossem as mais vastamente exploradas experimentalmente ao longo dos anos. No entanto, seu baixo limite de escoamento à temperatura ambiente e sob temperaturas elevadas se apresenta como uma grande limitação para muitas aplicações na engenharia [7].

Ajustes composicionais associados ao emprego de tratamentos termomecânicos se mostram como estratégias excelentes para melhoria da resistência mecânica de ligas de alta entropia através de endurecimento por solução sólida, refino de grão e/ou

precipitação [8]. A matriz dúctil e com grande capacidade de encruamento característica de ligas de alta entropia com empacotamento cfc se mostra como uma excelente base para endurecimento por precipitação. A adição dos elementos de liga Al e Ti à composição, associada a tratamento térmico de envelhecimento adequado, pode gerar a precipitação coerente e finamente dispersa da fase endurecedora γ' na matriz, o que acarreta em um excelente balanço entre resistência mecânica e ductilidade à temperatura ambiente, além de melhorar significativamente a estabilidade térmica de liga [7].

Existe um crescente empenho por parte do meio científico no desenvolvimento de ligas metálicas com boas propriedades mecânicas associadas a alta resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio, principalmente com o objetivo de corresponder à crescente demanda da indústria de óleo e gás por ligas para fabricação de equipamentos estruturais capazes de resistir à operação em meios severos. Os resultados experimentais apresentados nessa dissertação destacam o caráter promissor da exploração de ligas de alta entropia endurecíveis por precipitação para essa finalidade.

O conceito de ligas multielementares possui pouco mais de uma década de estudo e investigação experimental. Apesar dos surpreendentes e promissores resultados já obtidos, é evidente que ainda há muito a ser elucidado acerca dos mecanismos característicos dessa nova classe de materiais, bem como a ser explorado em termos de composição química e rotas de processamento. O estudo de interação de ligas de alta entropia com hidrogênio, realizado nesta dissertação, pode representar uma importante contribuição nesse sentido.

2.OBJETIVOS

A fragilização pelo hidrogênio é um mecanismo de falha muito comum em ligas metálicas utilizadas na indústria e é caracterizado por danos severos, prematuros e catastróficos. A susceptibilidade à fragilização de uma liga pelo hidrogênio é influenciada fortemente pelas características de ingresso e permeação do átomo na microestrutura. Por essa razão, essa dissertação de mestrado foi conduzida com o objetivo de avaliar a interação do hidrogênio com a microestrutura de uma liga de alta entropia endurecível por precipitação.

No presente trabalho foi proposto o desenvolvimento de uma nova composição de liga de alta entropia, baseada em uma matriz não equiatômica composta pelos elementos Fe, Ni, Mn, Co e Cr, com adição minoritária de Al e Ti a fim de promover precipitação da fase endurecedora γ' . O software de simulação computacional Thermo-Calc[®] foi empregado como auxílio na escolha da composição química da liga.

A liga de composição $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ foi sintetizada em forno de fusão a arco e processada termomecanicamente com o intuito de atingir as microestruturas desejadas.

As caracterizações estrutural, microestrutural e mecânica das amostras sintetizadas foram realizadas por análises de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) por ensaios de tração uniaxial.

O estudo da interação do hidrogênio com a microestrutura da liga foi realizado através de ensaios de permeação de hidrogênio por via gasosa, os quais permitiram a determinação da difusividade do hidrogênio no material na faixa de temperaturas entre 350°C e 550°C, além dos valores de energia de ativação para a difusão e da difusividade à temperatura ambiente.

Para avaliar o efeito da presença do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas da liga, ensaios de tração uniaxial foram conduzidos em corpos de prova hidrogenados eletroliticamente e comparados com os resultados obtidos para corpos de prova não hidrogenados. Além disso, análises fractográficas foram realizadas nas superfícies de fratura.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Ligas de alta entropia

3.1.1. Origem e primeiras considerações

O estudo e desenvolvimento de ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais vêm atraindo um grande interesse da comunidade científica nos últimos anos. Tais ligas contrastam com as ligas metálicas tradicionais, as quais são baseadas em um ou dois elementos principais, e proporcionam a possibilidade de exploração de novas microestruturas, propriedades e aplicações.

Os pioneiros foram Brian Cantor [11] e Jien-Wei Yeh [3], que começaram a se dedicar ao tema em 1981 e 1995, respectivamente. Ambos, separadamente, divulgaram seus trabalhos em jornais científicos em 2004. Cinco artigos representaram o gatilho para o interesse nesse novo conceito de ligas metálicas, denominadas “ligas de múltiplos elementos principais” ou “ligas de alta entropia” [9]. Só esse ano, mais de 600 estudos já foram publicados sobre o assunto, conforme pode ser observado na Figura 1.

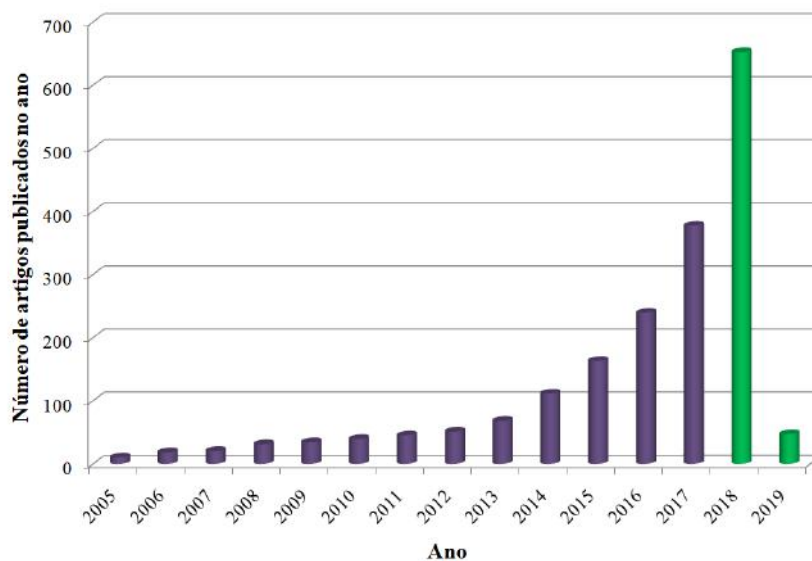


Figura 1 - Número de artigos publicados sobre ligas de alta entropia por ano desde 2004. Dados obtidos à partir do site Science Direct [10] pesquisando por “high entropy alloys” no campo de palavras-chave.

Em seu artigo, intitulado “*Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*” [11], Brian Cantor foi contra a tendência já consolidada de desenvolver ligas com composições próximas aos vértices e arestas dos diagramas de fases, se deslocando para os centros dos mesmos. O autor se concentrou em ligas multielementares compostas por metais de transição, os quais apresentam um elevado

grau de intersolubilidade. Ligas compostas por 20 e 16 elementos em proporção equiatômica foram fundidas, resultando em microestruturas multifásicas e frágeis. No entanto, observou-se que as mesmas consistiam majoritariamente de uma matriz cfc rica nos elementos Cr, Mn, Fe, Co e Ni. Tal descoberta estimulou a investigação mais aprofundada da liga $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$. Resultados experimentais evidenciaram sua estrutura de solidificação dendrítica e microestrutura monofásica cfc com todos os elementos em solução sólida. Concluiu-se, além disso, que tal estrutura é capaz de dissolver substitucionalmente os elementos Nb, Ti e V e pequenas porções de Cu e Ge [11].

A maior descoberta de Cantor foi que as ligas compostas pelos metais de transição Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Nb vão contra a regra das fases de Gibbs, apresentando um número de fases de equilíbrio muito abaixo do esperado. A obtenção de uma microestrutura tão simples se contradiz com o pressuposto de que a formação de fases complexas é favorecida em sistemas multielementares. Tal feito pode ser justificado pelas regras de solubilidade sólida enunciadas por Hume-Rothery, as quais destacam três parâmetros como os mais influentes sobre a formação de solução sólida completa. São eles: diferença de raio atômico entre os componentes, diferenças eletroquímicas entre componentes e a variação da concentração de elétrons devido à formação da liga [11].

Jien-Wei Yeh foi o primeiro a utilizar a denominação “ligas de alta entropia” (“*high entropy alloys*”), no artigo “*Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*” [3], ao se referir a ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais em proporção equiatômica ou semi-equiatômica.

Apesar do desestímulo observado no meio científico em se desenvolver ligas desse tipo, principalmente pela grande possibilidade de serem obtidas microestruturas complexas e com propriedades mecânicas indesejadas, o autor fundamentou-se em conceitos termodinâmicos para acreditar no grande potencial dessa nova classe de ligas metálicas.

A formação de fases em um material é ditada pela estabilidade das mesmas em determinadas temperatura e composição. As fases de equilíbrio, ou seja, aquelas que se formarão, serão as que apresentarem menor variação de energia livre de Gibbs ocasionada pela sua formação (ΔG_{mix}) [12], que é dada pela Equação 1.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

A entalpia (ΔH_{mix}) se relaciona com as energias vibracional e de ligação entre os átomos do sistema, enquanto a entropia (ΔS_{mix}) está ligada ao nível de desordem do sistema. T é a temperatura absoluta.

O efeito da entropia de mistura (ΔS_{mix}), sobre a redução da energia livre de Gibbs de uma fase é conhecido: quanto maior a entropia de mistura da mesma, menor será sua energia livre de Gibbs e, conseqüentemente, maior será sua estabilidade [12].

A entropia é função do número total de maneiras diferentes as quais os átomos podem se arranjar em um sistema. Para uma solução sólida binária composta pelos elementos A e B, a entropia é dada pela Equação 2 [12]:

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2)$$

X_A e X_B são as frações molares dos elementos A e B. Sendo ambos os valores menores que um, pode-se concluir que há sempre um aumento na entropia do sistema ocasionado pela mistura dos átomos. Analisando a equação, pode-se ainda deduzir que o valor de ΔS_{mix} é maximizado quando os elementos estão em proporção equiatômica e, conseqüentemente, a estabilidade a solução sólida é aumentada, conforme destacado na Figura 2.

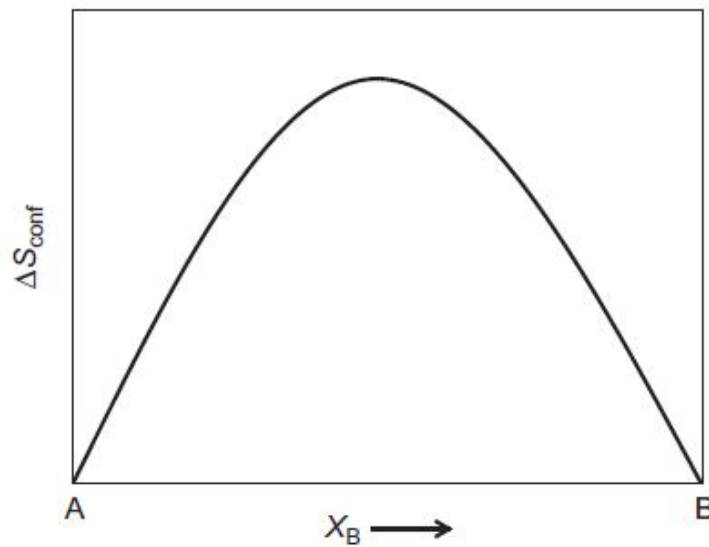


Figura 2 - Variação de entropia de uma solução sólida binária composta pelos elementos A e B em função do teor de B [2].

Segundo a hipótese de Boltzmann, a entropia de mistura de uma solução sólida composta por n elementos em proporção equiatômica pode ser calculada pela Equação 3 [4]:

$$\Delta S_{mix} = -k \ln w = R \ln n \quad (3)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, w é o número de formas de se arranjar os átomos e R é a constante dos gases (8,314 J/K.mol). A interpretação gráfica da equação está na Figura 3.

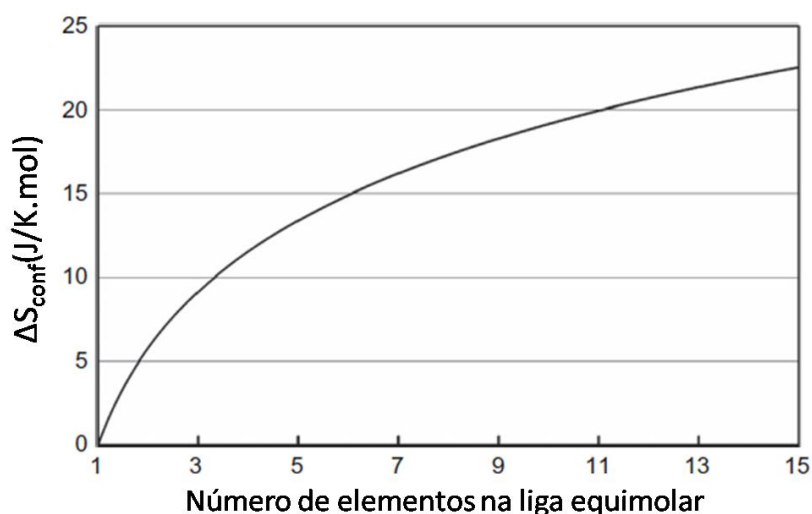


Figura 3 - Variação da entropia em uma liga de alta entropia equiatômica em função do número de elementos constituintes. Adaptado de [4].

Munido dos conceitos acima apresentados, Yeh acreditou no efeito da elevada entropia, atingida através da mistura de múltiplos elementos em proporção equiatômica, sobre a estabilização de soluções sólidas desordenadas em detrimento de compostos intermetálicos e fases elementares. Quanto maior o número de elementos principais, maior a facilidade em se formar soluções sólidas desordenadas durante a solidificação.

Os resultados experimentais obtidos pelo autor e sua equipe entre 1996 e 2004, explorando diversas combinações diferentes entre os elementos Cu, Ti, V, Fe, Ni, Zr, Mo, Co e Al, demonstraram apenas microestruturas simples, compostas majoritariamente por soluções sólidas ccc ou cfc [3].

A possibilidade de ocorrência de transformações de fase e segregação durante o resfriamento foi evidenciada, já que a entropia, responsável pela estabilização das soluções sólidas, tende a diminuir com o decréscimo da temperatura. No entanto, a dificuldade na interdifusão dos elementos na matriz foi apontada como um fator que pode retardar tais transformações. Essa difusividade lenta pode ainda reduzir as taxas de nucleação e crescimento de fases, resultando em microestruturas com matrizes simples e fases nanométricas dispersas mesmo após recozimento [3].

As soluções sólidas formadas foram consideradas supersaturadas, já que todos os átomos constituintes são encarados como átomos solutos. Desse modo, o efeito de endurecimento por solução sólida foi demarcado como uma forte característica dessas

ligas, o qual impede a movimentação de discordâncias e resulta em um ganho de resistência mecânica. Além disso, segundas fases nanométricas dispersas na matriz podem promover um efetivo endurecimento por precipitação. Esses mecanismos de endurecimento justificam a elevada dureza observada nas ligas experimentalmente testadas. Não foi observada perda significativa de dureza após tratamento de recozimento [3].

Experimentos realizados com ligas compostas pelos elementos Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe e Si demonstraram resistência à corrosão comparável à de aços inoxidáveis [13].

Yeh ressaltou em seus primeiros trabalhos publicados as propriedades promissoras das ligas de alta entropia, excelentes candidatas para diversas aplicações que requerem elevada resistência, estabilidade térmica e resistência à corrosão [14]. A possibilidade de emprego de tais ligas na produção de filmes finos também foi encarada como um grande campo a ser explorado [15]. Em suma, esse novo conceito de ligas metálicas representou a abertura dos horizontes para novos materiais, fenômenos, teorias e aplicações.

Impulsionados por esses primeiros resultados, não só os autores acima citados, como centenas de outros cientistas depositaram desde então grande empenho no desenvolvimento de teorias capazes de explicar essas microestruturas e propriedades tão inesperadas e promissoras, na exploração da vasta gama de composições disponível, na utilização de ferramentas computacionais capazes de prever a formação de fases nessas ligas e na elaboração de rotas de processamento a fim de aperfeiçoar as microestruturas já conhecidas.

O termo “liga de alta entropia” foi vastamente utilizado na literatura para designar ligas metálicas multielementares que apresentam microestrutura monofásica devido à sua elevada entropia. No entanto, uma grande variedade de microestruturas, multifásicas, intermetálicas e até amorfas, pode ser obtida pela exploração dos centros dos diagramas de fase [9]. Denominações alternativas, como “ligas de múltiplos elementos principais” e “ligas complexas concentradas” podem ser usadas para se referir a ligas metálicas multielementares quando não há um esforço em se obter microestruturas majoritariamente de monofásicas. Propriedades extremamente promissoras também são relatadas na literatura para tais ligas. No entanto, é notável a maior tendência em se buscar soluções sólidas, principalmente por conta da maior facilidade de processamento, aliada a uma boa combinação de resistência mecânica e ductilidade [14].

3.1.2. Definição

Existem duas definições aceitas para designar ligas de alta entropia: segundo a composição e segundo a entropia.

De acordo com a definição baseada na composição, ligas de alta entropia são ligas metálicas compostas por no mínimo cinco elementos principais, cada um com porcentagem atômica variando entre 5 e 35 %. A adição de elementos minoritários, com porcentagem atômica abaixo de 5 % pode ser realizada. Vale ressaltar que essa definição não apresenta requisitos de entropia ou microestrutura [14].

Levando em consideração os conceitos termodinâmicos anteriormente apresentados nesse texto, uma segunda definição para ligas de alta entropia foi elaborada, baseando-se em sua entropia. São consideradas ligas de alta entropia aquelas que apresentam entropia maior ou igual a $1,5R$. Também foram classificadas as ligas de baixa entropia como aquelas que apresentam entropia inferior a R e de média entropia aquelas com entropia entre R e $1,5R$. Para fixar esses limites, o cálculo de ΔS_{mix} foi feito através da Equação 3. Porém, tal equação só é válida quando são considerados átomos de mesmo raio atômico e ocupando de forma totalmente randômica os sítios da rede cristalina, o que nem sempre condiz com a realidade. Além disso, deve-se lembrar que a entropia de um sistema varia em função da temperatura. Tais afirmações representam limitações no uso dessa definição [14].

A maioria das ligas consideradas de alta entropia cumpre os requisitos enunciados pelas duas definições. No entanto, algumas ligas multielementares se enquadram apenas em uma das definições. Nesses casos, as mesmas também são consideradas ligas de alta entropia. Ainda, algumas ligas quaternárias são denominadas ligas de alta entropia na literatura por estarem bem próximas ao limite inferior das duas definições [9].

É importante entender que os conceitos acima apresentados não são regras, mas sim devem funcionar como guias. A ideia básica por trás da denominação de ligas de alta entropia é a obtenção de uma elevada entropia, através da mistura de múltiplos elementos, com o objetivo de estabilizar soluções sólidas desordenadas e inibir a formação de compostos intermetálicos [9]. No entanto, em um ponto de vista prático, o desenvolvimento de ligas de alta entropia não deve se limitar a microestruturas monofásicas, já que ligas de alta entropia multifásicas podem apresentar propriedades desejáveis.

3.1.3. Os quatro efeitos principais

O estudo do campo da ciência dos materiais denominado metalurgia física visa estabelecer uma relação entre a composição do metal, sua microestrutura e suas propriedades. A composição e o modo de processamento determinam a microestrutura do material, enquanto a última é responsável pelas propriedades físicas e mecânicas do mesmo. A relação entre composição, processamento e microestrutura é ditada pelas teorias termodinâmicas, cinéticas e de deformação. Por outro lado, a relação entre microestrutura e propriedades físicas e mecânicas é determinada pela física do estado sólido e pelos mecanismos de endurecimento, fadiga, fluência, abrasão, entre outros [9].

Todas as teorias que englobam a metalurgia física tradicional foram concebidas a partir de estudos realizados em ligas metálicas compostas por um ou dois componentes principais. Desse modo, é de se esperar que alguns desses conceitos não se apliquem a ligas de alta entropia e que algumas propriedades observadas nessas ligas não possam ser explicadas pela metalurgia física tradicional. Sendo assim, quatro efeitos particulares de ligas de alta entropia foram destacados para elucidar os principais fenômenos atuantes nas mesmas. São eles: elevada entropia, distorção severa da rede, difusão lenta e efeito coquetel. O efeito da elevada entropia afeta a termodinâmica, a difusão lenta influencia na cinética, o efeito de distorção severa da rede afeta não só a deformação, como também os mecanismos de endurecimento, fadiga e fluência, enquanto o efeito coquetel tem papel determinante sobre as propriedades físicas e mecânicas [16], conforme esquematizado na Figura 4.

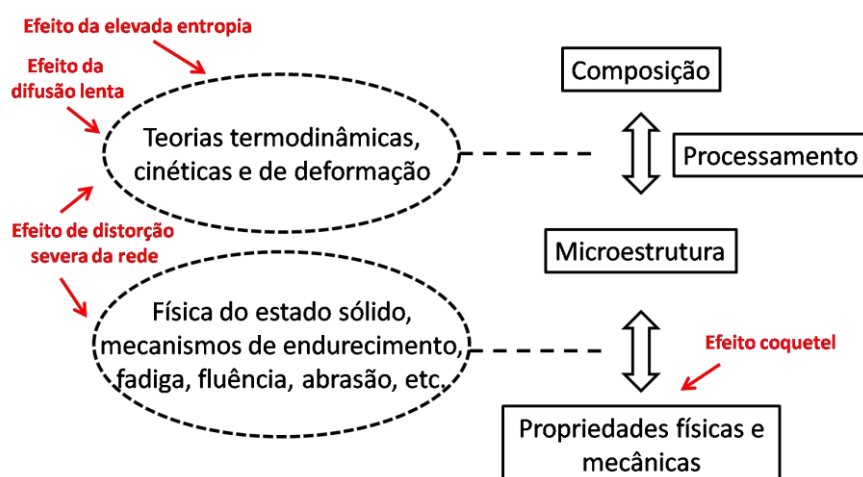


Figura 4 - Modelo esquemático das relações estabelecidas pela metalurgia física e do papel de cada um dos quatro efeitos principais sobre cada área. Um esquema semelhante está disponível em [16].

3.1.3.1. Efeito da elevada entropia

Indubitavelmente esse é o efeito particular de ligas de alta entropia mais importante. Não só por ser o motivo da nomenclatura das mesmas, mas principalmente por inibir a formação de compostos intermetálicos, em geral frágeis e de difícil processamento, e elevar a tendência de formação de fases do tipo solução sólida, resultando assim em uma microestrutura simples e com melhores propriedades mecânicas [3].

Ligas metálicas no estado sólido podem apresentar fases elementares, que são soluções sólidas terminais baseadas em um único elemento; compostos intermetálicos, que são compostos estequiométricos formados usualmente por dois elementos; e soluções sólidas, que consistem no estado de completa solubilidade entre os elementos, os quais ocupam aleatoriamente os sítios de uma rede cristalina [12]. Como já mencionado, o tipo de microestrutura que será observado em determinada liga metálica será resultado da competição entre os valores de energia livre de Gibbs dessas três categorias de fases [17].

Em ligas metálicas convencionais, o efeito da entropia sobre a estabilização de fases é usualmente ignorado, restando a entalpia como fator determinante [16].

Para justificar a menor energia livre de Gibbs das soluções sólidas em relação a compostos intermetálicos e fases elementares, a Equação 1 é considerada e comparações genéricas e qualitativas dos valores da entalpia e da entropia das três categorias de fases são realizadas. Observando a Tabela 1, é possível concluir que soluções sólidas desordenadas serão mais competitivas como fases de equilíbrio, especialmente em altas temperaturas [17].

Tabela 1 - Comparação dos valores de ΔH_{mix} , ΔS_{mix} e ΔG_{mix} entre fases elementares, compostos intermetálicos e soluções sólidas desordenadas. Dados obtidos de [17]

Estados possíveis	Fases elementares	Compostos intermetálicos	Soluções sólidas desordenadas
ΔH_{mix}	~ 0	$\ggg 0$	$\gg 0$
$-T \Delta S_{\text{mix}}$	~ 0	~ 0	$-RT \ln(n)$
ΔG_{mix}	~ 0	$\ggg 0$	$\ggg 0$

A classificação qualitativa de ligas de alta entropia como providas de entalpia de mistura levemente negativa foi feita considerando que a energia de ligação será a mesma para todos os pares de elementos constituintes. É evidente que tal fato é praticamente impossível. Ainda, é desprezada a energia relacionada à diferença de raio atômico entre os átomos. Desse modo, valores de entalpia de mistura menos negativos podem ser encontrados em algumas ligas de alta entropia [14]. No entanto, é importante enfatizar que o efeito da elevada entropia em reduzir a energia livre de Gibbs ainda assim será significativo [17].

Quando não existe uma diferença relevante entre as energias de ligação dos diferentes pares de átomos, será mais efetiva a dominância de soluções sólidas. Em contrapartida, quando há pares de átomos que se ligam mais fortemente, a ocorrência de fases ordenadas ou ricas em determinados elementos constituintes é prevista [18].

Uma elevada diferença de raio atômico entre os elementos constituintes da liga pode promover o colapso da estrutura cristalina, acarretando assim na formação de fases amorfas. [4].

3.1.3.2. Distorção severa da rede

O efeito de endurecimento por solução sólida é largamente conhecido e relatado na metalurgia física tradicional. A adição de átomos substitucionais em uma matriz resulta em pequenas distorções elásticas, fazendo com que os átomos da rede cristalina sejam deslocados de suas posições de equilíbrio. O campo de distorções gerado em torno dos átomos solutos, além de alterar o parâmetro de rede da estrutura cristalina, interage com discordâncias, dificultando sua movimentação [18].

Como já mencionado, ligas de alta entropia são consideradas ligas metálicas compostas apenas por átomos solutos, resultando assim em uma solução sólida supersaturada, com rede cristalina severamente distorcida, conforme esquematizado na Figura 5. É de se prever que uma microestrutura tão particular vá se traduzir em propriedades físicas e mecânicas diferenciadas. Um forte endurecimento por solução sólida, acarretando em ganho de dureza e resistência mecânica, é relatado na literatura [2].

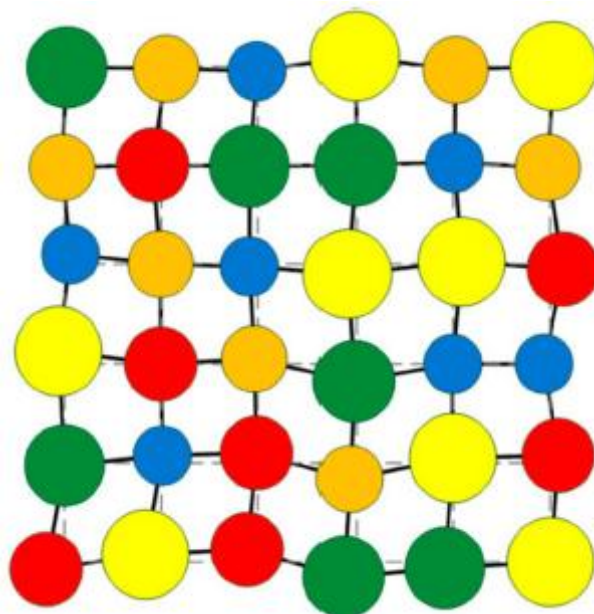


Figura 5 - Diagrama esquemático de uma rede severamente distorcida [17].

Devido à distribuição randômica dos átomos nos sítios da rede cristalina das ligas de alta entropia, cada um deles será rodeado por vizinhos diferentes. Desse modo, a forte distorção mencionada é explicada pelas diferenças de raio atômico entre os átomos e pelas ligações químicas e distribuição de elétrons assimétrica ao longo da rede [16].

Em um metal puro, em seu estado de equilíbrio, átomos iguais ocupam seus sítios na rede cristalina, com um balanço simétrico das forças interatômicas. Nessa situação, o arranjo atômico se encontra em seu estado mais compacto possível. Se um desses átomos é trocado por um átomo de outra natureza, um desbalanceamento da simetria das forças interatômicas é promovido, fazendo com que os átomos vizinhos se desloquem de suas posições iniciais. Esse ajuste se traduz em uma pequena expansão da rede cristalina. Por essa razão, o efeito de distorção severa da rede, característico das ligas de alta entropia, é acompanhado por um aumento do parâmetro de rede do material [16]. Esse aumento pode ser observado pelo pequeno deslocamento dos picos de intensidade em um ensaio de Difração de Raios-X (DRX) à medida que o número de elementos principais é aumentado a partir do Ni puro até chegar à composição NiCoFeCrMn, conforme exposto na Figura 6. A grande redução na intensidade dos picos se deve ao espalhamento difuso nos planos distorcidos [18].

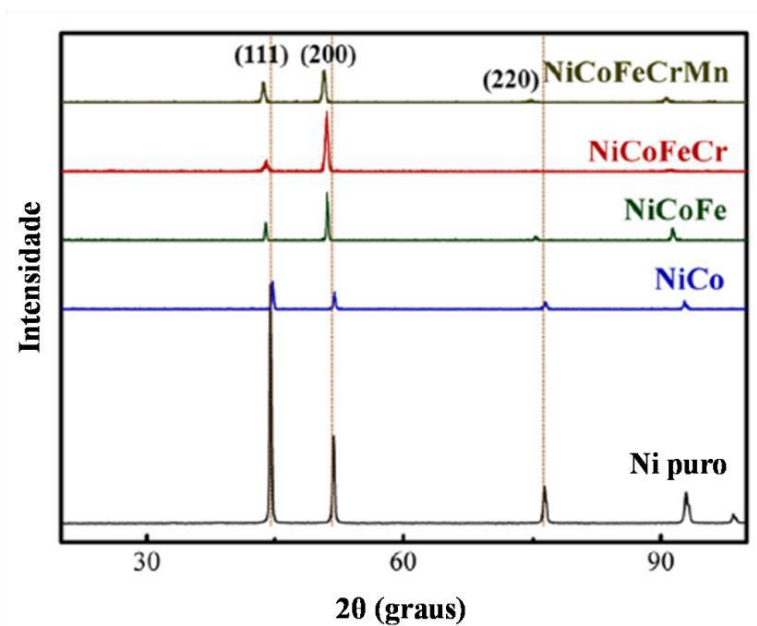


Figura 6 - Análise DRX das ligas Ni, NiCo, NiCoFe, NiCoFeCr, NiCoFeCrMn na condição homogeneizadas. Adaptado de [16].

As propriedades das ligas de alta entropia são, em geral, pouco sensíveis a variações de temperatura. Isso ocorre pois a vibração térmica ocasionada pelo aumento de temperatura será minimizada pelo acúmulo de tensões existente na rede cristalina severamente distorcida. A condutividade elétrica e térmica também é reduzida devido ao espalhamento de elétrons e fônons [17].

3.1.3.3. Difusão lenta

Devido à distribuição randômica dos elementos constituintes e consequente assimetria das ligações químicas, a difusão de átomos na rede cristalina das ligas de alta entropia é mais lenta quando comparado às ligas metálicas convencionais [18]. Esse comportamento anormal se deve principalmente às flutuações de energia potencial em diferentes sítios da rede. Em seu caminho difusional, os átomos podem passar por locais da rede como maior energia de ligação, e quais agem como sítios aprisionadores temporários, conforme esquematizado na Figura 7, diminuindo a taxa de difusão [19].

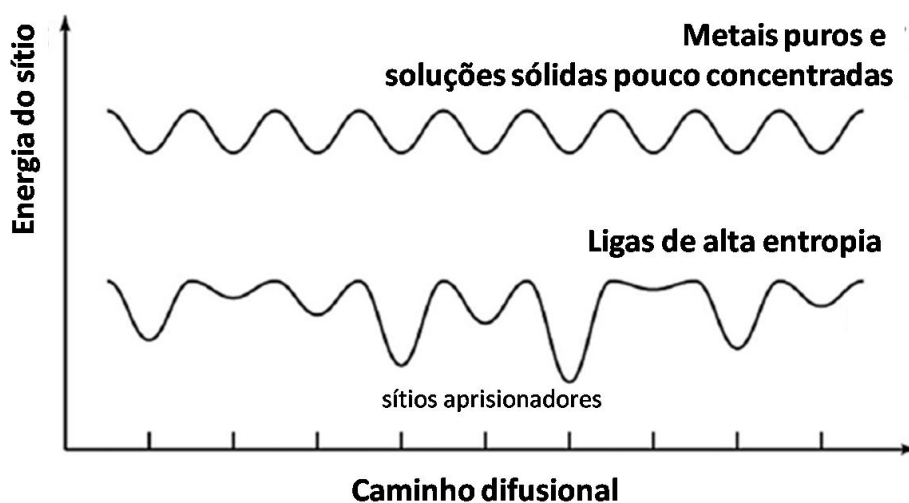


Figura 7 - Diagrama esquemático comparando o caminho difusional de átomos em metais puros e soluções sólidas pouco concentradas e em ligas de alta entropia. Adaptado de [20].

A baixa concentração de lacunas na microestrutura também é um fator determinante para a baixa taxa de difusão substitucional de átomos. A nucleação de lacunas em ligas de alta entropia está associada a uma entalpia de formação positiva e a um excesso de entropia de mistura. Ou seja, o primeiro termo eleva a energia livre de Gibbs do sistema e o segundo contribui para a sua redução. Desse modo, haverá uma concentração de lacunas de equilíbrio, em determinada temperatura, que acarretará em uma mínima energia livre de Gibbs [18].

Transformações de fase difusionais são fortemente impactadas pela taxa de autodifusão do material, uma vez que a composição característica da nova fase só é atingida através da migração cooperativa dos átomos na microestrutura. Sendo assim, uma baixa taxa de difusão acarreta em uma baixa taxa de transformação de fase.

O estudo da difusão na liga de alta entropia CoCrFeMnNi já foi realizado. Os resultados experimentais obtidos confirmam um menor coeficiente de difusão em ligas providas de um maior número de elementos constituintes [18].

Dentre as possibilidades conferidas pelo efeito de difusão lenta para a engenharia de novos materiais, pode-se destacar o alcance facilitado de precipitados finos, aumento da temperatura de recristalização, menor taxa de crescimento de grão e maior resistência à fluência [2]. No que se refere à tecnologia de revestimentos, a obtenção de filmes finos com estrutura amorfa é propiciada [14].

3.1.3.4. Efeito coquetel

As propriedades físicas e mecânicas de uma liga metálica são consequência de sua composição química, da interação de seus elementos na rede cristalina, das fases constituintes e da cooperação entre as mesmas. Isso também vale para ligas de alta entropia, embora não seja tão imediato estabelecer essa relação quando se trata de cinco ou mais elementos principais.

O termo “coquetel multimetálico” foi introduzido por Ranganathan para se referir a três classes de ligas metálicas especiais: vidros metálicos, metais superplásticos e ligas de alta entropia. Todos apresentam propriedades surpreendentes graças às suas composições mais complexas que o tradicional [14].

Ao designar o efeito coquetel como um dos quatro efeitos característicos de ligas de alta entropia, a intenção é enfatizar a possibilidade de obtenção de propriedades excepcionais através de sinergias inesperadas de elementos químicos [2, 14, 18]. Quando se considera uma liga de alta entropia monofásica, em solução sólida, suas propriedades não serão necessariamente resultado das propriedades básicas de seus elementos constituintes pela regra das misturas. A interação mútua entre todos os elementos e a rede severamente distorcida também terão um papel determinante [16].

3.1.4. Famílias e potenciais aplicações

Desde o advento da exploração científica de ligas metálicas compostas por múltiplos elementos principais, mais de 500 composições diferentes foram sintetizadas e tiveram suas propriedades físicas e mecânicas testadas. Para tanto, 37 elementos químicos foram utilizados, os quais estão grifados na Figura 8. Os elementos Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Ti são os que aparecem com maior frequência, sobressaindo-se Co, Cr, Fe e Ni como componentes de 70% das ligas já fabricadas [14].

Dentre as principais famílias de ligas multielementares já experimentadas, destacam-se as seguintes: ligas compostas por metais de transição 3d, ligas refratárias, ligas de baixa densidade, ligas compostas por metais de transição lantanídeos (4f), ligas compostas por metais preciosos e ligas com adição de elementos intersticiais (B, C e N) [14]. Vale ressaltar que nem todas as famílias de ligas acima citadas são fundamentadas na intenção de elevar a entropia do sistema e assim favorecer a obtenção de microestrutura monofásica em solução sólida. Além disso, nem todas as composições reportadas apresentam propriedades físicas e mecânicas que resultem em potenciais aplicações de grande interesse. O elevado custo de certos elementos e a dificuldade de

sucesso, a mesma é popularmente conhecida por apresentar microestrutura monofásica, com os elementos constituintes em solução sólida desordenada.

Ligas de alta entropia compostas por metais de transição 3d apresentam composição próxima à de aços inoxidáveis austeníticos, duplex e endurecíveis por precipitação, os quais possuem Fe, Cr e Ni como elementos principais e podem sofrer pequenas adições dos elementos de liga Al, Cu, Nb e Ti. As mesmas podem ainda ser comparadas a superligas de níquel em termos de composição química. A título de exemplo, vale destacar as superligas INCOLOY[®] 800 (Cr₂₃Fe₄₆Ni₃₁) e Haynes[®] 556[®] (Co₂₀Cr₂₄Fe₃₁Ni₂₁(Mo,Ta,W)₃), as quais apresentam três e quatro elementos principais em composição quase equiatômica [14]. Desse modo, propriedades mecânicas comparáveis a essas classes de ligas metálicas são esperadas.

O êxito obtido por Brian Cantor através de seus experimentos com a liga Co₂₀Cr₂₀Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀, em especial a obtenção de microestrutura inesperadamente simples, motivaram o estudo mais aprofundado do seu comportamento por diversos pesquisadores. Por esse motivo, já existe na literatura uma vasta coleção de resultados experimentais e estudos teóricos que relatam e fundamentam suas principais propriedades mecânicas.

O estudo termodinâmico da estabilidade de fases na liga foi realizado [24] através do método de simulação computacional denominado CALPHAD (*calculations of phase diagrams*), o qual é utilizado para construir os diagramas de fases de ligas metálicas. A ferramenta em questão prevê as fases de equilíbrio em determinada temperatura e composição pela comparação entre os valores de energia livre de Gibbs de todas as fases possíveis, os quais estão presentes em bancos de dados do programa [2].

A fim de analisar o efeito da adição de elementos constituintes sobre a estabilidade de fases, o banco de dados TCNI7 foi usado para simular o diagrama de fases binário Co-Cr e os pseudobinários CoFe-Cr, CoFeNi-Cr e CoFeMnNi-Cr, os quais estão expostos na Figura 9. As possíveis fases de equilíbrio do dado sistema são: solução sólida cfc, solução sólida ccc, solução sólida hc e fase sigma (σ). A fase sigma apresenta estrutura tetragonal complexa, é rica em Cr e apresenta caráter fragilizante, o que a torna indesejável. A análise dos diagramas simulados permite constatar que a adição gradativa de mais elementos principais tende a tornar a fase sigma cada vez mais instável. Levando em consideração o pseudobinário CoFeMnNi-Cr, o qual contempla a

composição da liga de Cantor, confirma-se a solução sólida cfc como fase de equilíbrio da mesma. Um aumento no teor de Cr tende a estabilizar a solução sólida ccc [24].

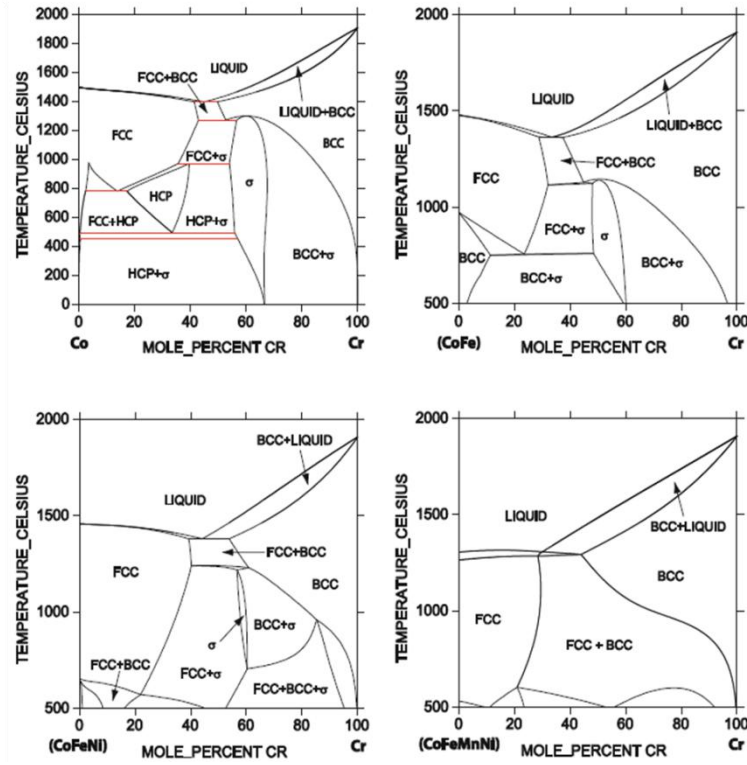


Figura 9 - Diagramas de fases simulados pelo método computacional CALPHAD para as ligas CoCr, CoFeCr, CoFeNiCr e CoFeNiMnCr [24].

O efeito da mistura de elementos sobre a magnitude das variáveis termodinâmicas energia livre de Gibbs (ΔG_{mix}), entalpia (ΔH_{mix}) e entropia (ΔS_{mix}) da solução sólida cfc está demonstrado nos gráficos presentes na Figura 10. A fase se torna cada vez mais estável, ou seja, o valor de ΔG_{mix} se torna cada vez menor, à medida que elementos principais são adicionados [24]. Vale ainda observar que o valor mínimo é obtido próximo à composição equiatômica.

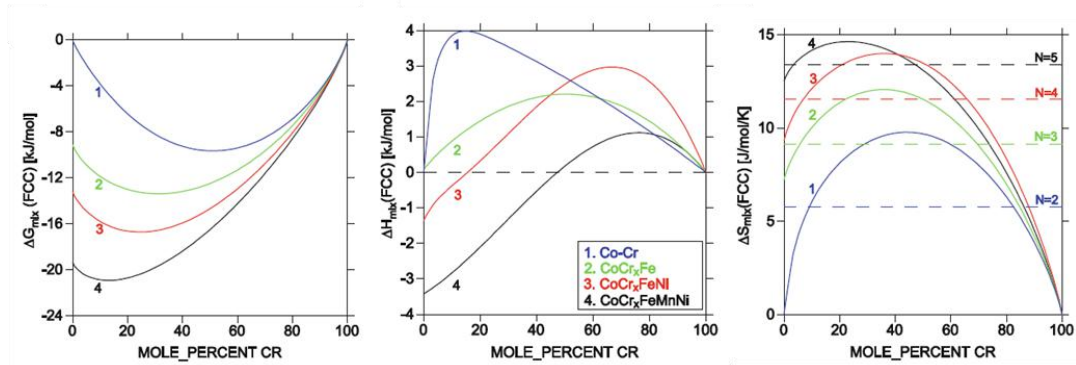


Figura 10 - Diagramas esquemáticos dos valores de ΔG_{mix} , ΔH_{mix} e ΔS_{mix} das soluções sólidas das ligas CoCr, CoFeCr, CoFeNiCr e CoFeNiMnCr [24].

O valor de ΔH_{mix} decresce com o aumento do número de elementos constituintes e eventualmente se torna negativo. Valores negativos implicam ligações mais fortes entre os elementos. Como esperado, o valor de ΔS_{mix} tende a aumentar à medida que cresce o número de elementos principais [24].

É possível observar que os valores de entropia de mistura calculados para todas as composições excedem a máxima entropia configuracional ideal, que está denotada no gráfico pelas linhas pontilhadas. Os valores máximos calculados também não se encontram nas composições equiatômicas, que supostamente deveriam possuir os valores mais altos. Esses desvios sugerem a presença de outras contribuições para a entropia de mistura, além da configuracional, como vibracional, eletrônica e magnética [24]. Estudos mais aprofundados do papel das entropias configuracional, vibracional, eletrônica e magnética sobre a entropia de mistura da liga de Cantor e consequente estabilidade de fases já foram publicados [25].

Essas ligas são, em geral, fabricadas por rotas de fundição, como fusão a arco ou por indução, a partir dos metais constituintes puros. Alguns ciclos de refusão são indicados a fim de assegurar uma distribuição uniforme dos elementos no material. As amostras fundidas apresentam estrutura bruta de solidificação dendrítica, com a possibilidade de haver algumas flutuações de composição entre as regiões dendrítica e interdendrítica. Um tratamento térmico pós-fundição, na faixa de 1000 a 1200°C por 24 a 48 horas, garante homogeneização. Análises microestruturais realizadas em amostras homogeneizadas do material evidenciam a microestrutura monofásica, com empacotamento cfc e elementos constituintes igualmente distribuídos [6, 26 – 29].

As micrografias revelam grãos grosseiros, relativamente equiaxiais e a presença de algumas pequenas regiões pretas isoladas, conforme pode ser observado na Figura 11. A análise química dessas regiões indica que as mesmas são referentes a pequenas precipitações de óxidos ricos em Mn, um típico efeito de processamento observado em ligas ricas em manganês [27].

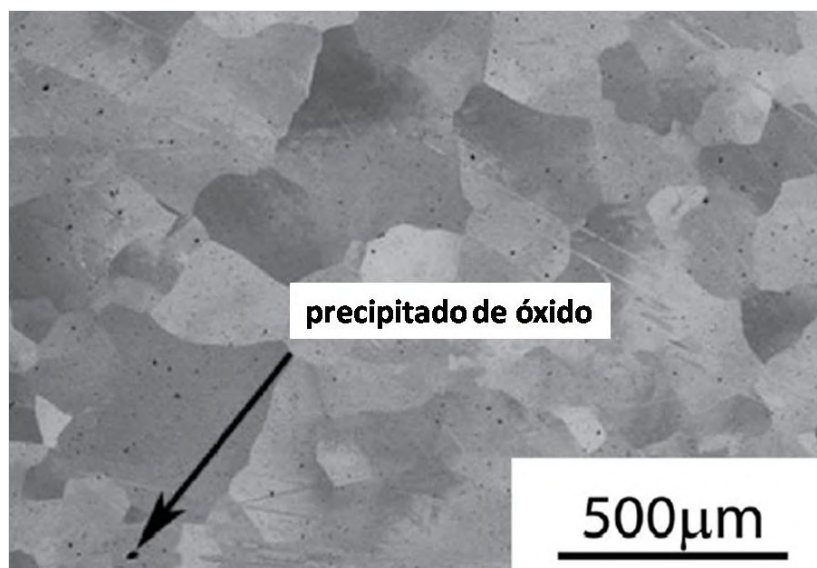


Figura 11 - Micrografia referente à liga CoCrFeMnNi após homogeneização a 1000°C por 24 horas. Adaptado de [27].

Sua elevada maleabilidade, característica de metais cfc, permite a realização de laminação com o objetivo de destruir a microestrutura bruta de solidificação, composta por grãos grosseiros. A laminação a quente, em torno de 1000°C, em diversos passes até atingir uma redução de cerca de 90%, garante a recristalização dinâmica completa do material. Caso seja realizada laminação a frio, um recozimento subsequente, acima de 900°C por 1 hora, é necessário para recristalizar a microestrutura. Mesmo quando é empregada laminação a quente, é conveniente que seja realizado o recozimento para promover alívio de tensões residuais [26].

Em ambos os casos, as micrografias características revelam microestrutura totalmente recristalizada, com grãos relativamente equiaxiais e baixa densidade de discordâncias, além de presença de uma grande quantidade de maclas de recozimento [6, 26 – 29], um exemplo é demonstrado na Figura 12. A formação de maclas de recozimento promove uma redução efetiva da energia de contornos de grão através do aumento da fração de contornos de macla durante o crescimento de grão [30]. A presença de maclas de recozimento é amplamente reportada para metais cfc e ligas em solução sólida com baixa energia de falha de empilhamento [27].

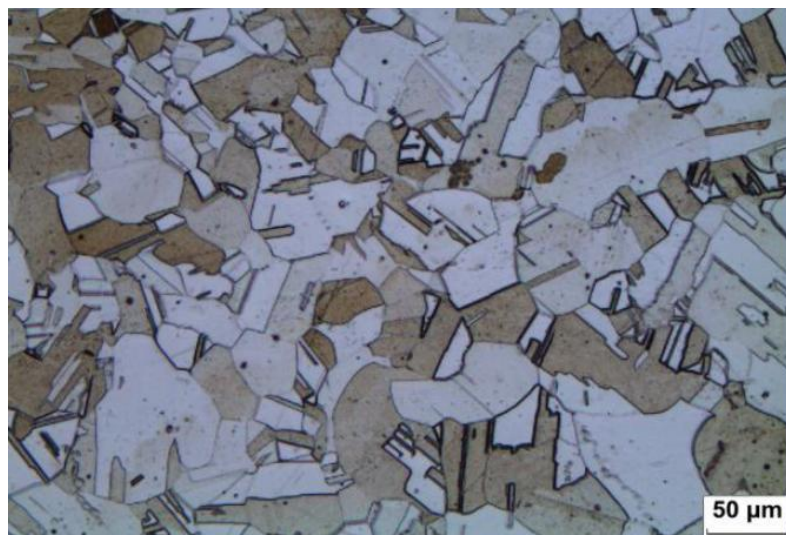


Figura 12 - Micrografia referente à liga CoCrFeMnNi após laminação a frio e subsequente recozimento a 1100°C, por 6 horas [28].

Dois fatores são mencionados na literatura como determinantes para a redução da energia de falha de empilhamento em ligas de alta entropia, ambos resultantes de seu caráter de solução sólida supersaturada [18].

O primeiro, conhecido como interação de Suzuki, evidencia a tendência dos átomos solutos em segregar para regiões adjacentes a falhas de empilhamento. A interação dos campos de tensão e potenciais químicos desses átomos com as falhas de empilhamento reduz a energia superficial das mesmas. Esse rearranjo em escala atômica só ocorre perante determinada quantidade de energia térmica. A interação de Suzuki é usada convencionalmente para justificar a redução da energia de falha de empilhamento pela adição de elementos de liga. O segundo fator é o poder da energia da rede distorcida pela presença de átomos solutos em estabilizar falhas de empilhamento. Como todos os elementos constituintes de ligas de alta entropia são considerados átomos solutos, a energia de falha de empilhamento dessa classe de ligas metálicas será inerentemente mais baixa pela soma desses dois fatores [18].

Os valores de energia de falha de empilhamento de uma série de ligas metálicas com composições variando de Ni puro a CoCrFeMnNi foram investigados através da combinação de medidas experimentais e simulações computacionais, e estão demonstrados graficamente na Figura 13. A redução na grandeza em função da adição de elementos constituintes foi evidenciada. Uma energia de falha de empilhamento em torno de 20 e 30 mJ/m^2 foi reportada para a liga de Cantor [31].

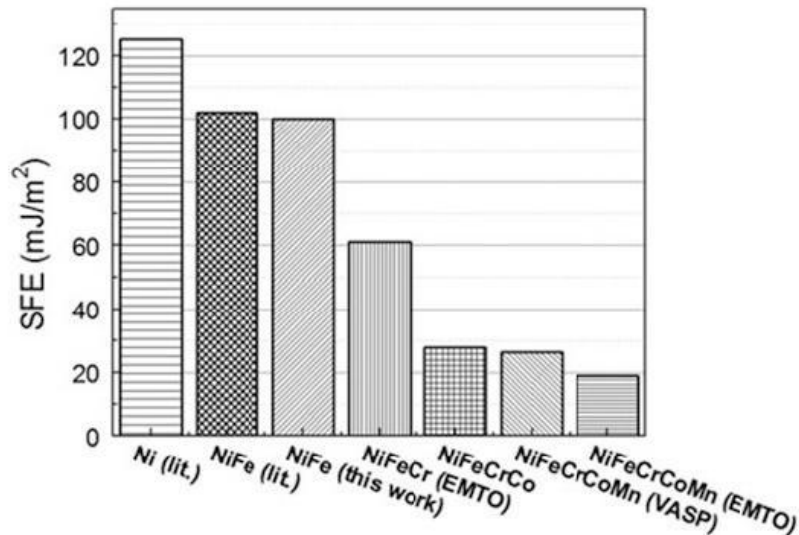


Figura 13 - Valores de energia de falha de empilhamento das ligas Ni, NiFe, NiFeCr, NiFeCrCo e NiFeCrCoMn, calculados por métodos computacionais [31].

Uma baixa energia de falha de empilhamento, além de garantir maior facilidade em formar maclas, influencia diretamente na movimentação de discordâncias e, consequentemente, na ductilidade, capacidade de encruamento e resistência mecânica do material [18].

Outras características microestruturais, como o tamanho de grão, têm grande impacto sobre as propriedades mecânicas da liga. O ajuste dos parâmetros dos tratamentos termomecânicos realizados no material determina o tamanho do grão resultante. Por exemplo, maiores temperaturas de recozimento favorecem o crescimento de grão, resultando em microestruturas mais grosseiras [29]. Tal efeito pode ser observado na Figura 14. Tempos mais longos de recozimento também resultam em grãos mais grosseiros.

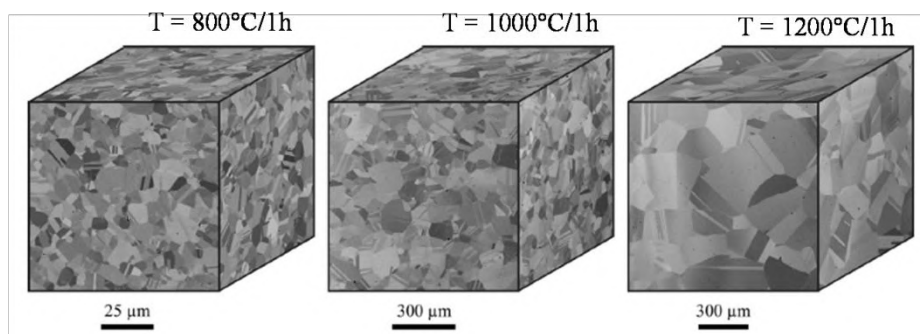


Figura 14 - Microestruturas referentes a amostras da liga CoCrFeMnNi submetidas a laminação a frio e recozimento subsequente de 1 hora a 800°C, 1000°C e 1200°C. Adaptado de [29].

Em coerência com o que é enunciado pela relação de Hall-Petch, é constatado o aumento do limite de escoamento do material em função do aumento da densidade de contornos de grão. Isso ocorre porque os contornos de grão funcionam como barreiras à movimentação de discordâncias. Desse modo, uma microestrutura resultante mais refinada, obtida através do emprego de menores temperaturas e/ou tempos mais curtos de recozimento, será mais resistente à deformação plástica. A imposição de taxas mais severas de redução de espessura durante a laminação também é uma alternativa eficiente para promover refino de grão e, conseqüentemente, melhorar a resistência mecânica. No entanto, vale ressaltar que, de maneira geral, mecanismos que levam ao aumento de resistência mecânica em ligas metálicas resultam em perda de ductilidade [31].

A temperatura também exerce grande efeito sobre as propriedades de tração da liga. Uma redução no limite de escoamento e no limite de resistência à tração é observada quando o material é submetido a temperaturas mais elevadas. Esse comportamento é coerente com a maior facilidade de movimentação de discordâncias em maiores temperaturas, além da possível ativação de mecanismos de recuperação dinâmica. O limite de escoamento da liga com microestrutura refinada gira em torno de 350 MPa à temperatura ambiente [29].

Uma excepcional combinação de elevada resistência à tração e boa ductilidade é constatada na liga de Cantor, especialmente sob temperaturas criogênicas, o que é evidenciado pelo gráfico na Figura 15. Esse comportamento se deve aos múltiplos mecanismos de deformação e à elevada taxa de encruamento observados no material [29].

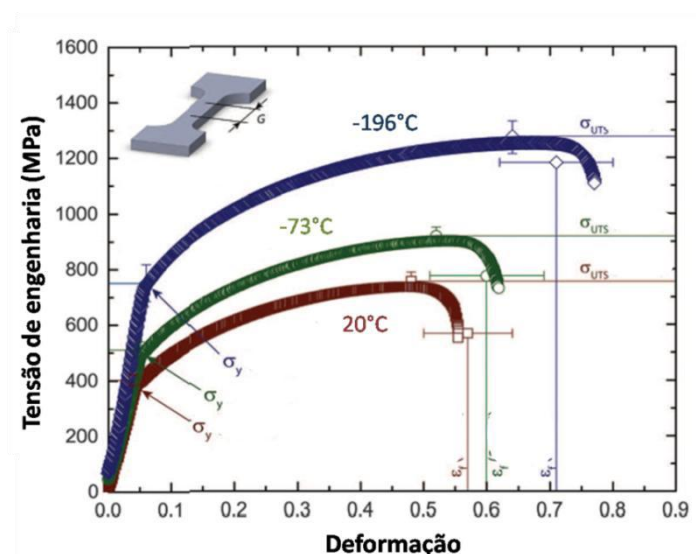


Figura 15 - Curva tensão x deformação da liga CoCrFeMnNi sob diferentes temperaturas. Adaptado de [6].

Nos primeiros estágios, a deformação plástica da liga é governada pelo deslizamento de discordâncias fortemente localizado no conjunto de planos {111}. A baixa energia de falha de empilhamento, característica do material, facilita a dissociação de discordâncias perfeitas em parciais, o que limita a ocorrência de deslizamento cruzado e aumenta a propensão ao deslizamento planar. O empilhamento de discordâncias nos contornos de grão é um mecanismo de encruamento observado [29].

Em maiores deformações, a organização de discordâncias em configurações de menor energia é constatada. Esse arranjo em subestruturas limita a movimentação das mesmas, contribuindo para o endurecimento do material. Tal comportamento é observado à temperatura ambiente e a temperaturas mais elevadas [29].

Em temperaturas suficientemente baixas, o aparecimento de uma grande densidade de nanomaclas de deformação é constatado nos estágios mais avançados de deformação, conforme demonstrado na Figura 16. A deformação por maclagem é amplamente reportada como um mecanismo presente em metais e ligas com empacotamento cfc, responsável por induzir o aumento da taxa de encruamento e garantir maior resistência mecânica e ductilidade ao material [6].

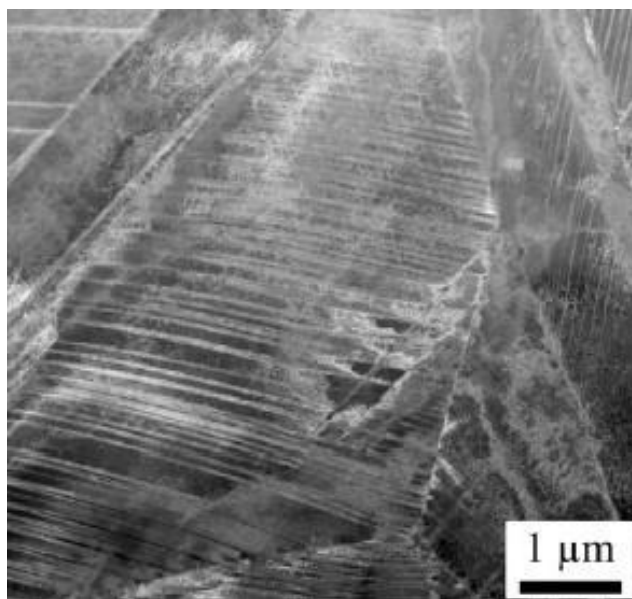


Figura 16 - Micrografia referente à liga CoCrFeMnNi após uma deformação de 20,2 % a -196°C. A presença de uma alta densidade de maclas nanométricas induzidas por deformação plástica é observada [29].

Conforme enunciado pela relação de Hall-Petch dinâmica, os contornos de macla são tão efetivos quanto contornos de grão no bloqueio da movimentação de discordâncias, e consequentemente, no aumento do limite de escoamento do material. Quando a espessura das maclas é reduzida à escala nanométrica, esse efeito é ainda

mais pronunciado, já que o tamanho de grão ‘verdadeiro’ passa a ser o espaçamento entre os contornos de macla. Além disso, a deformação por maclagem promove a acomodação da deformação plástica e contribui para o aumento da taxa de encruamento, o que se reflete no aumento da ductilidade [30].

Para que esse mecanismo adicional de deformação seja ativado, o acúmulo de uma tensão crítica de deformação deve ser atingido. Além disso, a energia de falha de empilhamento do material deve ser suficientemente baixa. Por esses motivos, é compreensível que a maclagem induzida por deformação plástica só ocorra na liga de Cantor a temperaturas criogênicas [29].

As propriedades de tensão excepcionais características da liga se refletem em uma tenacidade à fratura comparável à de aços inoxidáveis austeníticos, como 304L e 316L, à temperatura ambiente, e à de aços com elevado teor de níquel, como 5Ni e 9Ni, a temperaturas criogênicas [6]. Os valores de tenacidade à fratura do material podem ser observados na Figura 17.

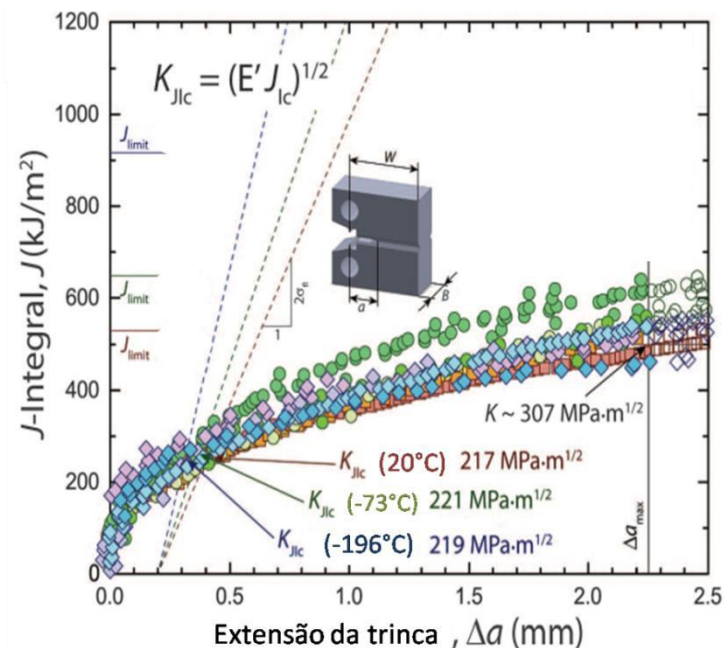


Figura 17 - Medida da tenacidade à fratura de amostras da liga CoCrFeMnNi laminadas a frio e submetidas a diferentes temperaturas de recozimento. Adaptado de [6].

O material sofre fratura 100% dúctil, pelo coalescimento de microcavidades. Os locais de nucleação dessas microcavidades são os pequenos precipitados de óxidos ricos em Mn e Cr [6]. Esses fatos podem ser confirmados pela Figura 18.

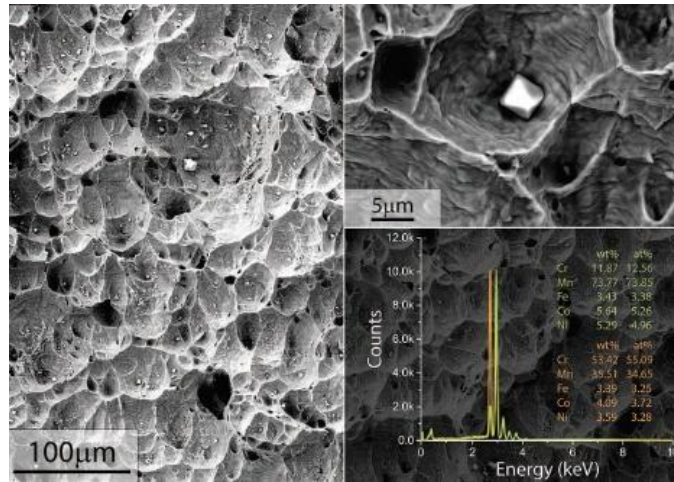


Figura 18 - Superfície de fratura de uma amostra da liga CoCrFeMnNi testada à temperatura ambiente [6].

Valores tão elevados de tenacidade à fratura, principalmente em temperaturas criogênicas, são surpreendentes para um material monofásico [6]. Os mesmos são resultado dos mecanismos de deformação plástica observados e da elevada taxa de encruamento, os quais atrasam a ocorrência de instabilidades geométricas durante a deformação. Tanto o deslizamento planar quanto a nanomacragem são fortemente ativos nas vizinhanças da ponta de trinca durante a propagação da fratura [6].

O comportamento mecânico observado na liga de Cantor a temperaturas criogênicas é comparável ao de aços inoxidáveis austeníticos que sofrem transformação martensítica ($cfc \rightarrow hc$) ou maclagem, ambas induzidas por deformação plástica à temperatura ambiente. Os mesmos apresentam, de modo geral, elevado teor de Mn e são denominados aços TRIP (*transformation induced plasticity*) e TWIP (*twinning induced plasticity*), respectivamente. Analogamente ao que é observado na liga de Cantor, a ocorrência de maclagem ou de transformação martensítica como modos adicionais de acomodação de deformação plástica é responsável pela combinação de elevadas resistência à tração, ductilidade e tenacidade à fratura. A junção dessas propriedades leva à grande aplicabilidade dessas categorias de aços principalmente na indústria automobilística [32].

Tais mecanismos são fortemente influenciados pela energia de falha de empilhamento do material, uma vez que falhas de empilhamento são os locais precursores para a formação das maclas e da martensita induzidas por deformação. Valores baixos e médios de energia de falha de empilhamento (entre 15 e 30 mJ/m²) favorecem a formação de maclas de deformação, enquanto a transformação $cfc \rightarrow hc$

induzida por deformação é favorecida por valores ainda menores (abaixo de 20 mJ/m²) [32].

Além das propriedades mecânicas acima expostas, o comportamento da liga de Cantor em fadiga [33] e em fluência [34] já foi investigado e resultados igualmente promissores foram observados.

Estudos preliminares realizados acerca da interação do material com o hidrogênio indicam propriedades de absorção e dessorção comparáveis às de aços inoxidáveis austeníticos (304 e 316L), os quais são resistentes à fragilização pelo hidrogênio [35], [36]. Análises mais aprofundadas ainda são necessárias, porém tais observações sugerem a aplicabilidade da liga em meios severos.

A surpreendente combinação de elevada resistência mecânica, boa ductilidade e significativa tenacidade à fratura observada na liga de Cantor a temperaturas criogênicas evidencia o grande potencial de ligas multielementares compostas por Fe, Mn, Ni, Co e Cr para aplicações estruturais. No entanto, a grande perda de resistência à tração e ductilidade com o aumento da temperatura limita a sua utilização. Além disso, a alta porcentagem de elementos constituintes caros agrega alto custo à fabricação dessas ligas. Rotas de processamento alternativas, como o emprego de torção em alta pressão a fim de obter grãos ultrafinos, vêm sendo exploradas com o intuito de aprimorar as propriedades mecânicas da liga à temperatura ambiente [37].

3.1.6. HEAs não equiatômicas monofásicas

O desafio de superar as limitações oferecidas por ligas de alta entropia equiatômicas e aprimorar as propriedades promissoras já observadas incentivou o estudo de ligas multielementares com composições não equiatômicas. Esse novo campo abriu uma janela de composições a serem investigadas e, consequentemente, de microestruturas e propriedades a serem obtidas [38], o que está esquematizado na Figura 19.

Levando em consideração que as propriedades promissoras observadas na liga de Cantor derivam de sua microestrutura monofásica cfc, com os elementos randomicamente distribuídos em uma solução sólida supersaturada, grande esforço foi depositado na obtenção de características microestruturais semelhantes em ligas não equiatômicas [37]. A chance de reduzir a teor de elementos de alto custo e ainda assim garantir propriedades mecânicas desejáveis é um dos fatores que mais impulsiona o desenvolvimento das mesmas [38].

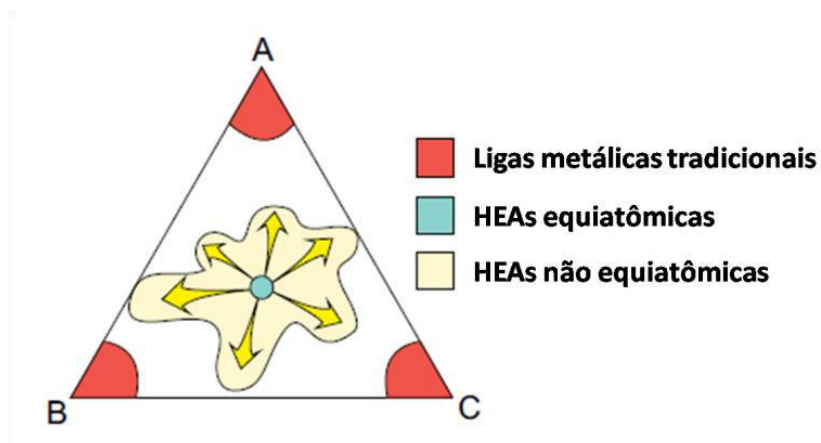


Figura 19 - Representação esquemática de um diagrama ternário evidenciando a maior abrangência de composições oferecida pela exploração de composições não equiatômicas. Adaptado de [39].

As primeiras teorias desenvolvidas acerca de ligas de alta entropia postulam que uma liga com microestrutura monofásica em solução sólida é alcançada através da maximização de sua entropia [4, 15, 17]. No entanto, microestruturas altamente complexas foram observadas experimentalmente em várias ligas compostas por múltiplos elementos principais em proporção equiatômica, as quais teoricamente apresentam entropia muito elevada. Esses resultados colocam em debate a magnitude do papel da entropia e sugerem que há outros fatores influentes sobre a estabilização da microestrutura monofásica [38].

Estudos publicados defendem que, para garantir a formação de uma estrutura monofásica com os elementos constituintes em solução sólida, parâmetros empíricos como a diferença de tamanho atômico (δ), o valor absoluto da entalpia de mistura (ΔH_{mix}) e a concentração de elétrons de valência (VEC) também devem ser avaliados [40]. Sendo assim, fica implícito que, mesmo que a entropia de uma liga de composição não equiatômica seja inferior à de uma de composição equiatômica, a primeira pode apresentar microestrutura monofásica caso apresente propriedades favoráveis para isso.

A primeira liga de alta entropia não equiatômica, baseada na composição de Cantor, a ser explorada experimentalmente foi a liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$. O principal objetivo de seu estudo foi avaliar o efeito da entropia sobre a estabilidade da solução sólida. A liga foi fabricada seguindo procedimento experimental semelhante ao usualmente adotado para obtenção da liga de Cantor: fundição por indução à vácuo à partir dos metais constituintes puros, laminação a quente até redução de 50 % a 900°C , tratamento térmico de homogeneização a 1200°C por 2 horas, laminação a frio até redução uma de 64 % e, por fim, recozimento a 900°C [41].

Análises microestruturais realizadas nos corpos de prova resultantes indicam que a liga de composição não equiatômica é monofásica, com todos os elementos constituintes homogeneamente distribuídos em um arranjo cfc. Analogamente ao que é visto na liga de Cantor e em outras ligas ricas em Mn, pequenos precipitados de óxido de manganês são notados. As micrografias características da liga são muito semelhantes às referentes à liga de Cantor. No estado recristalizado, são observados grãos relativamente equiaxiais como tamanho médio em torno de 55 μm e a presença de numerosas maclas de recozimento [39], conforme pode ser visto na Figura 20. Esses resultados indicam que os critérios de composição originalmente definidos para o desenvolvimento de ligas de alta entropia monofásicas, no mínimo 5 elementos com porcentagem atômica entre 5 e 35 %, não são necessariamente pré requisitos para obtenção de tal característica microestrutural [41].

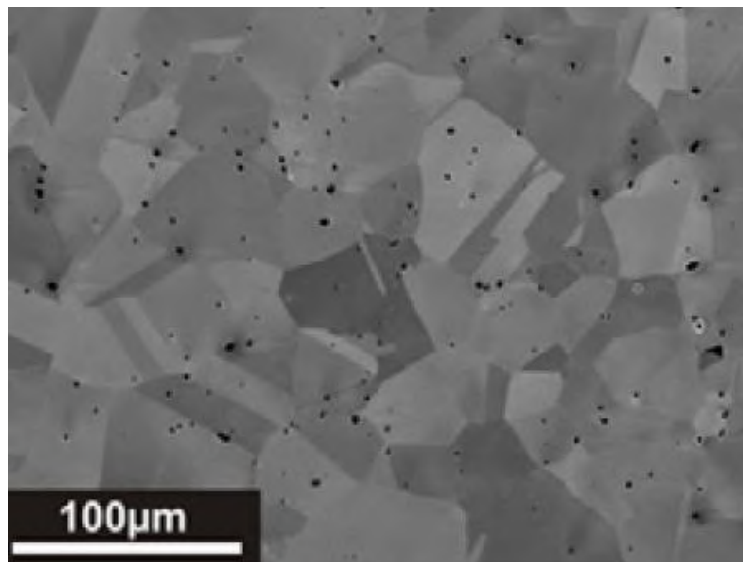


Figura 20 - Micrografia referente à liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ após recozimento [41].

O estudo do comportamento da liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ em tração à temperatura ambiente indica comportamentos semelhantes aos observados na liga de Cantor, valendo destacar a elevada capacidade de encruamento, que se reflete em boa ductilidade, e o efetivo aumento de resistência mecânica por refino de grão. A deformação plástica se dá por deslizamento planar, localizado predominantemente nos planos {111}, nos primeiros estágios de deformação, seguindo-se da formação de estruturas celulares de discordâncias em estágios mais avançados. Assim como na liga de Cantor, não é observada ocorrência de deformação plástica por maclagem à temperatura ambiente [41].

O efeito da variação composicional sobre a microestrutura e propriedades pôde ser mais profundamente avaliado pela fabricação de ligas $\text{Fe}_{64-x}\text{Mn}_x\text{Ni}_{27}\text{Co}_5\text{Cr}_2$, com x igual a 21, 24, 27, 34 e 38. Todos os cinco materiais, fabricados sob as mesmas condições anteriormente descritas, apresentaram estrutura monofásica, com empacotamento cfc e todos os elementos homogeneamente distribuídos em uma solução sólida desordenada. Todas as ligas apresentaram comportamento em tração comparável ao da liga de Cantor com mesmo tamanho de grão. Fazendo uma comparação entre as ligas não equiatômicas, à medida que se aumentou o teor de manganês, um pequeno aumento do limite de escoamento foi detectado. Esse comportamento pode ser atribuído ao aumento da diferença de raio atômico (δ), o qual maximiza a distorção da rede, resultando em uma maior tensão requerida para a movimentação de discordâncias. Além disso, micromecanismos de deformação plástica similares foram observados em todos os corpos de prova avaliados [39].

Esses resultados motivam a exploração de novas composições não só com a finalidade de promover redução no custo de fabricação, como também com o intuito de garantir melhoria nas propriedades mecânicas. Dentre os objetivos almejados, vale destacar a possibilidade de redução da energia de falha de empilhamento do material através de ajustes composicionais, de modo a introduzir o mecanismo de deformação plástica por nanomacragem à temperatura ambiente. Uma outra possibilidade é a exploração de mecanismos de endurecimento alternativos, além do promovido por solução sólida já observado, através da variação do teor dos elementos constituintes [38].

O método de simulação computacional CALPHAD é um valioso guia no ajuste composicional de ligas de alta entropia já que, por conta da vasta gama de composições possíveis, seria impossível chegar à microestrutura desejada através da abordagem de ‘tentativa e erro’, pela fabricação de um grande número de ligas com composições variáveis [42].

Comparado a outras técnicas que têm a mesma finalidade, como a avaliação de parâmetros empíricos ou simulações baseadas nos primeiros princípios, o método CALPHAD demonstra um bom balanço entre eficiência e precisão na previsão das fases presentes em diferentes ligas multielementares, tanto equiatômicas quanto não equiatômicas [24, 39, 40, 43, 44]. No entanto, vale ressaltar que é imprescindível a escolha correta do banco de dados a ser adotado [44]. Além disso, deve-se levar em

consideração que o método prevê as fases presentes em uma liga resfriada dentro do equilíbrio, o que não condiz com as rotas de fabricação adotadas.

A confiabilidade do método foi avaliada através da comparação entre os diagramas de fases fornecidos pelo mesmo e resultados obtidos experimentalmente para o conjunto de ligas $\text{Fe}_x\text{Mn}_{62-x}\text{Ni}_{30}\text{Co}_6\text{Cr}_2$, com x igual a 22, 27, 32, 37 e 42. Análises microestruturais evidenciaram que todas as ligas fabricadas são monofásicas, com empacotamento cfc, semelhante à liga de Cantor. O diagrama de fases obtido por simulação determina que todas as ligas se solidificam em uma solução sólida cfc (γ), porém se decompõem em duas soluções sólidas, cfc (γ) e ccc (α), conforme são resfriadas. O aparecimento de uma fase σ ainda é previsto quando a temperatura continua a diminuir. Desse modo, as fases de equilíbrio previstas pra as ligas à temperatura ambiente são duas soluções sólidas e uma fase intermetálica σ [45].

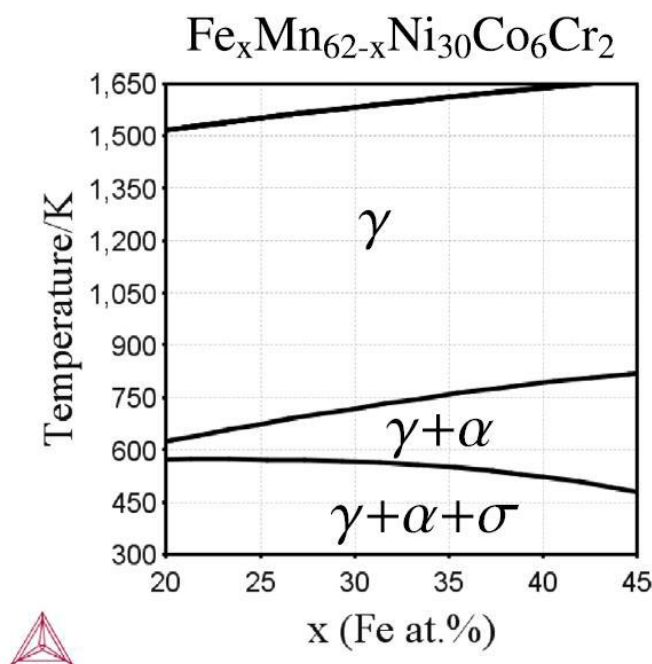


Figura 21 - Diagrama de fases calculado pelo método CALPHAD na plataforma Thermo-Calc®, utilizando o banco de dados TCFE7 [45].

A aparente incompatibilidade entre resultados experimentais e simulação demonstra que é necessária uma correta interpretação dos diagramas fornecidos pelo método CALPHAD. Tal discrepância se justifica pelo fato de que, como já mencionado, a simulação computacional leva em consideração um resfriamento, a partir do estado líquido, dentro do equilíbrio.

Devido à baixa cinética de difusão, característica de ligas de alta entropia, a fase resultante da solidificação se mantém estável até a temperatura ambiente. Isso ocorre

pois a taxa de resfriamento empregada na fabricação não é suficientemente lenta para que haja transformação de fase [45].

A partir de tal explicação, conclui-se que a estrutura monofásica cfc observada à temperatura ambiente nesse conjunto de ligas de alta entropia não equiatômicas não é resultante da estabilização promovida pela elevada entropia, mas sim do congelamento da cinética de transformação de fases ocasionado pela baixa difusividade dos elementos constituintes no material. Sendo assim, tratam-se de ligas com microestruturas metaestáveis, nas quais pode haver ocorrência de nucleação de outras fases caso sejam submetidas a determinadas temperaturas por períodos suficientemente longos [45].

3.1.7. HEAs com efeito TWIP

Apesar de apresentar desempenho excelente sob temperaturas criogênicas, a principal limitação da liga de Cantor é sua baixa resistência mecânica à temperatura ambiente e a temperaturas elevadas, mesmo com o forte mecanismo endurecimento por solução sólida característico da mesma. O comportamento mecânico em tração do material à temperatura ambiente é comparável ao de ligas binárias Fe-Mn, o que acaba por não justificar a adição de múltiplos elementos principais [46].

Conforme já mencionado, uma boa alternativa para promover aumento do limite de escoamento da liga é a imposição de tratamentos termomecânicos que resultem em refino de grão. No entanto, analogamente ao que é observado em ligas metálicas convencionais, esse aumento de resistência ocorre à custas de uma redução de ductilidade.

A exploração de variações composicionais já permite a otimização da energia de falha de empilhamento do material, facilitando a ocorrência de nanomacragem induzida por deformação. Desse modo, o excelente comportamento mecânico observado sob temperaturas criogênicas pode ser expandido para a temperatura ambiente.

Conforme já mencionado, ligas metálicas que sofrem maclagem induzida por deformação são denominadas ligas TWIP. A liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ é a primeira liga de alta entropia TWIP relatada na literatura [46].

Estudos sugerem que menores teores de Ni podem se traduzir em valores inferiores de energia de falha de empilhamento no material, além da redução de custo. No entanto, a retirada do Ni da liga de Cantor, resultando na liga $\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$, promove desenvolvimento de microestrutura multifásica, com a presença da fase intermetálica σ , a qual é fragilizante e indesejada. Como tal composto é rico em Cr e

normalmente se forma junto com os elementos Co e Ni, o mesmo pode ser evitado através da redução dos teores de Co e Cr. Esses fatores foram levados em consideração no desenvolvimento da composição [46].

A liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ foi produzida seguindo os mesmos procedimentos usualmente adotados para fabricação da liga de Cantor e suas variações não equiatômicas. A análise microestrutural do material evidencia uma microestrutura monofásica com empacotamento cfc, com elevada densidade de maclas de recozimento. A homogeneidade de composição na liga e distribuição desordenada dos elementos constituintes é comprovada, exceto por pequenas quantidades de óxido de manganês, conforme pode ser visto na Figura 22 [46]. Ou seja, sua microestrutura apresenta características similares à da liga de Cantor.

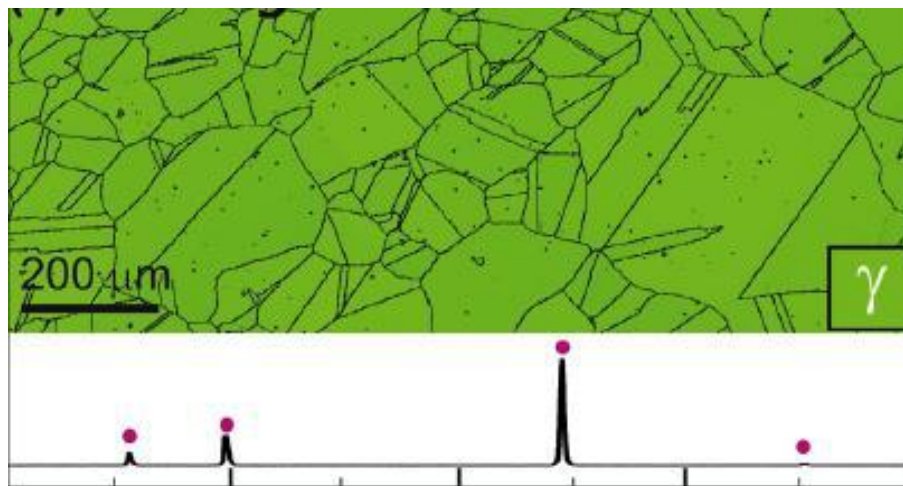


Figura 22 - Microestrutura e picos de difração de Raios-X referentes à liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ após recozimento. Extraído de [46]

Apesar da redução do efeito de endurecimento por solução sólida devido à exclusão de um elemento constituinte e de um tamanho de grão expressivamente maior (em torno de 109 μm excluindo os contornos de macla), o comportamento em tração da liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ à temperatura ambiente, com limite de escoamento de 240 MPa, é comparável à liga de Cantor e à liga não equiatômica $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ [46]. A curva tensão x deformação do material pode ser observada na Figura 23.

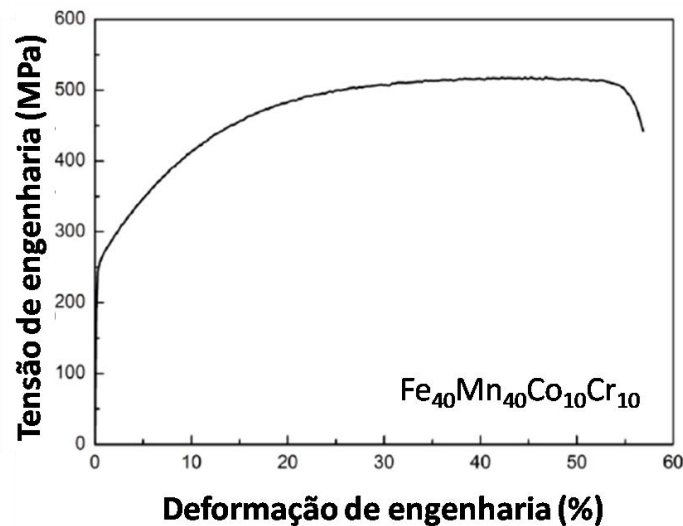


Figura 23 - Curva tensão x deformação da liga Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ à temperatura ambiente. Adaptado de [46].

É importante ressaltar que tratamentos termomecânicos que promovem refino de grão podem ser adotados com o objetivo de elevar o limite de escoamento do material. Se o tamanho de grão é levado em consideração, pode-se afirmar que a liga Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀ apresenta resistência mecânica significativamente maior à da liga de Cantor e a outras variações não equiatômicas à temperatura ambiente.

O estudo dos micromecanismos de deformação plástica do material demonstra que o mesmo se deforma por deslizamento planar nos primeiros estágios. A formação de paredes de discordâncias altamente densas em dois planos de deslizamento distintos é promovida pelo empilhamento das mesmas. À partir de aproximadamente 10 % de deformação, a formação de maclas induzidas mecanicamente passa a ser detectada. A densidade dessas maclas aumenta à medida que a deformação plástica é continuada. As mesmas se arranjam em pacotes e penetram inteiramente no interior do grão, sem serem impedidas pelas discordâncias previamente existentes. Sob estágios mais avançados, em torno de 25 %, sistemas duplos de maclagem são ativados em alguns grãos, comportamento tipicamente observado em ligas TWIP convencionais [46].

Apesar de não haver relatos da medida da energia de falha de empilhamento da liga Fe₄₀Mn₄₀Co₁₀Cr₁₀, a ocorrência de maclagem induzida mecanicamente à temperatura ambiente sugere valores entre 15 e 30 mJ/m² [32]. Outra evidência que leva a presumir que o material possui baixa energia de falha de empilhamento é a pouca formação de células de discordâncias durante a deformação plástica, o que ocorre devido à inibição de deslizamento cruzado [46].

Analogamente ao que é relatado para ligas metálicas convencionais, a ativação da nanomacragem como um mecanismo adicional de deformação plástica se reflete em uma melhoria na resistência mecânica do material. A nucleação de maclas induzidas mecanicamente depende fortemente da competição entre o deslizamento de discordâncias e a maclagem. O mecanismo dominante será o que for mais favorável energeticamente, o que está diretamente ligado ao seu fator de Schmid e à orientação cristalográfica do grão [46].

3.1.8. HEAs com efeito TRIP

Seguindo uma tendência observada no desenvolvimento de aços de alto desempenho, a redução da estabilidade da microestrutura monofásica de ligas de alta entropia pode ser motivada com o objetivo de elevar a resistência mecânica do material. Dois principais mecanismos são promovidos: endurecimento devido à interface entre as fases presentes na microestrutura e endurecimento induzido por transformação de fase. A combinação entre o aumento de resistência mecânica promovido pela solução sólida supersaturada típica de ligas de alta entropia e o promovido pela redução da estabilidade de fase pode resultar em valores de limite de escoamento muito elevados [47].

Ligas metálicas que sofrem transformação de fase induzidas por deformação plástica são denominadas TRIP. O desenvolvimento de uma liga de alta entropia bifásica TRIP é fortemente promissor devido à possibilidade de se aliar maior resistência mecânica, promovida pela dificuldade de deslizamento de discordâncias tanto na solução sólida supersaturada quanto nas interfaces entre as fases presentes, e elevada ductilidade, ocasionada pela ativação da transformação de fase como micromecanismo adicional de deformação [47].

A estratégia de viabilizar a metaestabilidade da microestrutura monofásica, tanto em altas temperaturas quanto à temperatura ambiente, através de ajustes composicionais foi avaliada no sistema $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, com x igual a 45, 40, 35 e 30. As ligas foram fabricadas segundo a seguinte rota: fusão em forno de indução à partir dos metais constituintes puros, laminação a quente até uma redução de 50 % a 900°C, tratamento térmico de homogeneização a 1200°C por 2 horas e resfriamento em água. Em seguida, um refino de grão adicional foi promovido através de laminação a frio até uma redução de 60 % e recozimento por 3 minutos a 900°C [47].

A caracterização microestrutural das ligas revela uma estrutura monofásica cfc semelhante à da liga de Cantor nos corpos de prova referentes às composições

$\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{45}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ e $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. A redução no teor de Mn para 35 % conduz à ocorrência de pequenos traços de uma segunda fase com empacotamento hc. Através de uma maior diminuição do teor de Mn, resultando na composição $\text{Fe}_{80}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, a microestrutura bifásica γ (cfc) + ϵ (hc) desejada, com 28 % da fase ϵ , é obtida [47]. A evolução descrita pode ser visualizada na Figura 24.

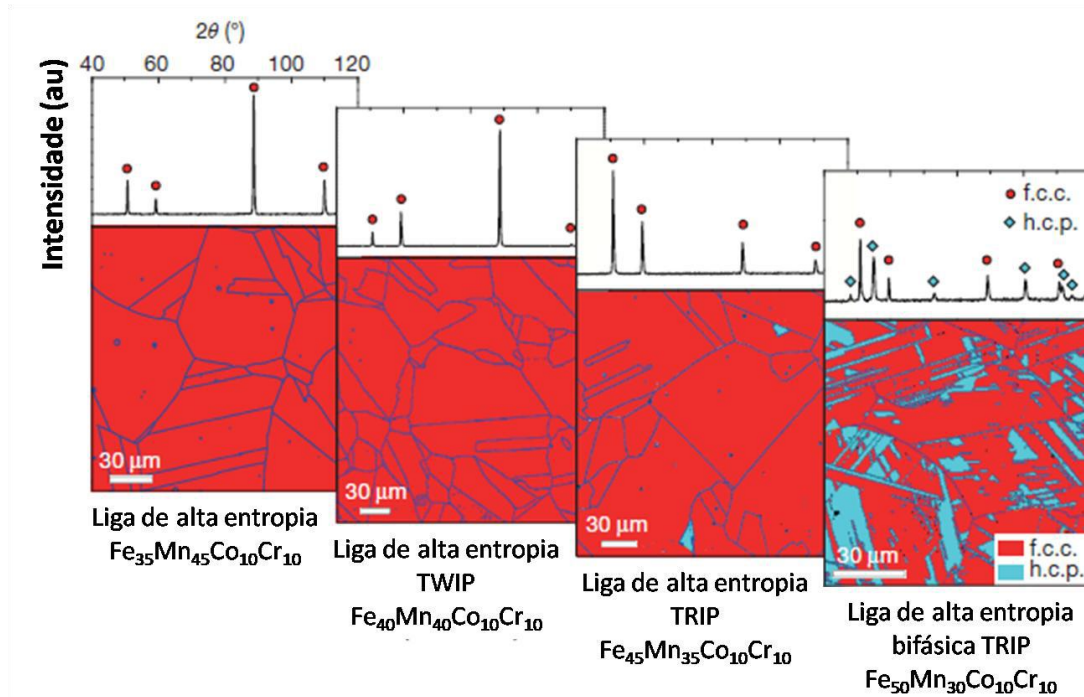


Figura 24 - Padrões de difração de raios-X e micrografias referentes ao sistema de ligas $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, com x igual a 45, 40, 35 e 30. Adaptado de [47]

Comparando as duas primeiras ligas descritas, as quais são monofásicas, é evidenciada uma transição nos micromecanismos de deformação de movimentação de discordâncias na liga com 45 % de Mn para maclagem induzida mecanicamente na liga com 40 % de Mn, conforme exposto anteriormente. Essa observação permite estabelecer uma relação entre a redução do teor de Mn e a redução da energia de falha de empilhamento do material [47].

A conversão parcial da fase cfc em uma fase hc na liga $\text{Fe}_{80}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ trata-se de uma transformação martensítica, ocasionada pelo resfriamento rápido à partir da microestrutura monofásica estável em altas temperaturas. Por ser uma transformação adifusional, ambas as fases, γ e ϵ , apresentam composição química idêntica. Análises de composição revelam que as mesmas consistem em soluções sólidas, com os elementos constituintes homogeneamente distribuídos em um empacotamento cfc e hc, respectivamente, o que faz com que sejam denominadas ‘fases de alta entropia’. Dessa forma, o efeito de endurecimento por solução sólida é maximizado em ambas as fases.

Além disso, como já mencionado, o efeito de endurecimento ocasionado pelo interface γ / ϵ também é importante. A fase ϵ se dispõe na matriz γ , rica em maclas de recozimento, na forma de camadas laminadas que variam de espessuras nanométricas até em torno de 10 μm [47].

Assim como em todas as variações de composição aqui apresentadas, o emprego de tratamentos termomecânicos que resultem em refino de grão é muito efetivo na melhoria da resistência mecânica da liga de alta entropia TRIP bifásica. Mesmo antes do refino de grão, sua performance em deformação plástica por tração à temperatura ambiente é comparável à da liga de Cantor com pequeno tamanho de grão [47]. Essas duas informações podem ser confirmadas através da observação da Figura 25.

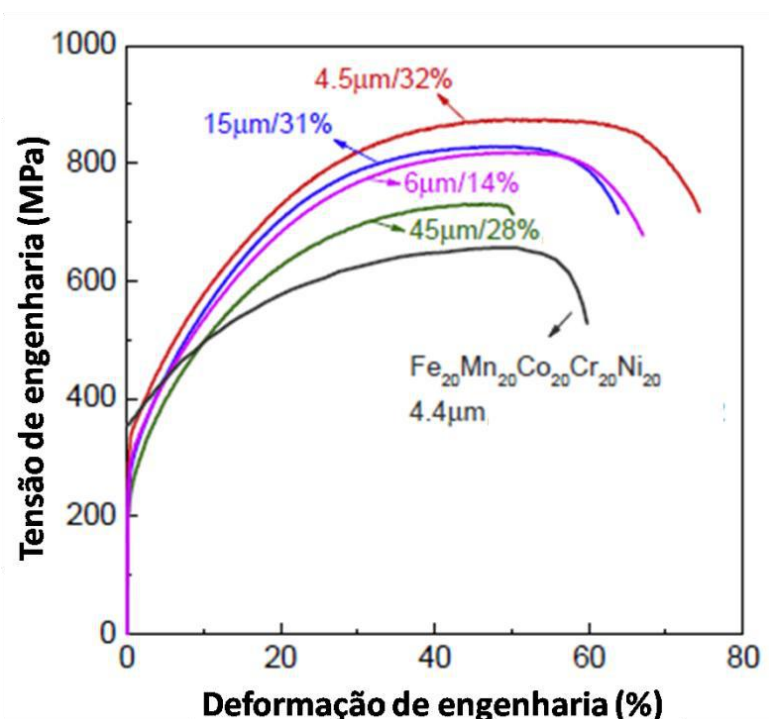


Figura 25 - Comparação entre as curvas de tensão x deformação referentes a diferentes tamanhos de grão da liga de alta entropia TRIP bifásica e a liga de Cantor [47].

A evolução microestrutural da liga TRIP bifásica $\text{Fe}_{80}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ quando submetida a deformação plástica por tração foi estudada [48]. Nos primeiros estágios de deformação, a fase γ é responsável pela maior acomodação da deformação plástica. O primeiro mecanismo ativado na mesma é a transformação martensítica induzida mecanicamente. As abundantes falhas de empilhamento, características de ligas cfc que possuem baixa energia de falha de empilhamento, atuam como núcleos para a formação da nova fase. A fase ϵ formada consiste na sobreposição de monocamadas atômicas de falhas de empilhamento. Desse modo, uma densidade mínima de falhas de

empilhamento é requerida para que o TRIP seja ativado. Além do mecanismo de deformação descrito, a formação de falhas de empilhamento e o deslizamento de discordâncias também é observado no interior da matriz γ [47, 48].

Em estágios mais avançados de deformação, a transformação martensítica induzida mecanicamente na matriz prevalece como mecanismo de deformação plástica dominante. No entanto, concomitantemente, a ocorrência de nanomaclagem induzida por deformação, formação de falhas de empilhamento e deslizamento de discordâncias passa a ser observada na fase ϵ . Vale ressaltar que a porção da fase ϵ que é formada em decorrência da têmpera não contribui para a deformação da liga [47, 48].

Em resumo, a redução da estabilidade da fase cfc, tanto em altas quanto em baixas temperaturas, acarreta na formação da fase ϵ , a qual é a principal responsável pela melhoria de performance da liga à temperatura ambiente. Primeiramente, a estrutura bifásica resultante da têmpera apresenta um grande número de contornos de fase, os quais atuam como obstáculos à movimentação de discordâncias. Além disso, a fase martensítica formada mecanicamente é capaz de acomodar uma grande quantidade de deformação plástica por conta de seus múltiplos micromecanismos de deformação. Tais fatores acarretam na elevação da capacidade de encruamento do material, o que se traduz em uma melhor combinação de resistência e ductilidade [48].

Além da liga quaternária acima demonstrada, uma liga de alta entropia TRIP bifásica, composta por cinco elementos principais, foi desenvolvida com sucesso. A mesma apresenta composição $\text{Fe}_{34}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_6\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$. A principal motivação para a expansão do fenômeno TRIP observado em ligas quaternárias para quínárias é o maior aproveitamento do efeito de endurecimento por solução sólida [48].

A escolha de composição leva em consideração o efeito do Ni sobre a estabilização fase γ . O teor de níquel no material deve ser suficientemente baixo, de modo a não suprimir a transformação de fase através da extensiva estabilização da fase cfc. No entanto, pequenos teores de Ni podem ser desejáveis para conferir certa estabilidade à matriz, o que resulta em um controle da taxa de transformação martensítica induzida mecanicamente, de modo a estendê-la até estágios mais avançados de deformação. Tal ajuste composicional pode conferir maior ductilidade ao material, devido ao retardo do empescoamento ocasionado pela extensão da transformação $\gamma \rightarrow \epsilon$ até maiores deformações [48].

3.1.9. HEAs endurecíveis por precipitação

Um das grandes promessas por trás da exploração e desenvolvimento da família de ligas de alta entropia compostas por metais de transição 3d é a obtenção das propriedades mecânicas requeridas para aplicações estruturais. Como já mencionado, a liga de Cantor apresenta desempenho coerente com aplicações estruturais à temperaturas criogênicas. No entanto, sua perda dramática de resistência mecânica e ductilidade com o aumento da temperatura impossibilita seu uso fora de tais condições [14].

O grande foco dos cientistas de materiais nos dias atuais reside no desenvolvimento de ligas metálicas capazes de suportar elevadas temperaturas sem perder suas propriedades mecânicas, principalmente para aplicações nos setores aeroespacial, energético, e de óleo e gás. Superligas de níquel são as mais comumente adotadas atualmente nessas aplicações [22].

A grande estabilidade térmica das propriedades mecânicas de superligas de níquel se deve principalmente à dispersão de precipitados cuboidais coerentes em sua matriz cfc. Conforme relatado para uma vasta gama de ligas metálicas convencionais, o mecanismo de endurecimento por precipitação de fases secundárias é um dos mais eficientes na promoção de ganho de resistência mecânica em altas temperaturas, principalmente quando um alto grau de coerência é observado entre a matriz e o precipitado [49, 50].

Esses fatores motivaram o desenvolvimento de ligas de alta entropia com características microestruturais semelhantes às observadas em superligas de níquel, as quais foram denominadas “superligas de alta entropia” [22, 51]. A semelhança composicional entre superligas de níquel e ligas de alta entropia formadas por metais de transição 3d [14] antecipa a possibilidade de as últimas poderem ser endurecíveis por precipitação.

O relativamente baixo limite de escoamento e a boa ductilidade, característicos da liga CoCrFeNi, são evidências de prolongada deformação uniforme e grande capacidade de encruamento. Tais características tornam essa composição uma excelente matriz para realização de endurecimento por precipitação. Sua microestrutura monofásica cfc é análoga à matriz γ de superligas de níquel [50].

O mecanismo de endurecimento por precipitação em ligas de alta entropia pode ser atingido através de ajustes composicionais e da realização de processamentos

termomecânicos. Para que tal efeito seja promovido na matriz CoCrFeNi, deve haver a adição de elementos de liga que apresentem significativa discrepância de raio atômico e entalpias de mistura fortemente negativas com os elementos constituintes [50]. Conforme enunciado por parâmetros empíricos, essas características reduzem a estabilidade da estrutura monofásica cfc [40].

Os elementos de liga capazes de promover endurecimento por precipitação na matriz CoCrFeNi mais amplamente reportados na literatura são Al, Ti, Mo, Nb e Zr. Analogamente ao que é constatado em outros grupos de ligas de alta entropia, a integração entre as previsões fornecidas por simulações computacionais utilizando o método CALPHAD e a validação experimental são as chaves para o desenvolvimento de superligas de entropia [50]. Considerando que a liga CoCrFeNi possui estrutura monofásica cfc em solução sólida randômica sem variações de composição a longo alcance, a mesma pode ser encarada como um ‘pseudoelemento’. Sendo assim, a construção de diagramas pseudobinários CoCrFeNi-M, sendo M o elemento de liga adicionado, pode fornecer informações confiáveis sobre as fases estáveis desse conjunto de superligas de alta entropia [50].

- $Al_xCoCrFeNi$

A adição de Al à matriz CoCrFeNi impacta fortemente na microestrutura de solidificação do material. O maior raio atômico do elemento tende a desestabilizar a estrutura cfc, fazendo com que ocorra gradativamente a formação de fase ccc à medida que o teor do mesmo é aumentado. A estrutura varia de monofásica cfc ($x < 0,5$) para bifásica cfc + ccc ($0,5 < x < 0,9$) e, por fim, monofásica ccc ($x > 0,9$). Tal fase ccc nas ligas recém fundidas consiste na verdade em uma estrutura bifásica composta pela mistura de uma solução sólida desordenada e uma estrutura ordenada B2, ambas com empacotamento ccc. A mesma apresenta resistência mecânica muito superior à estrutura cfc, por isso, a liga $Al_{0,9}CoCrFeNi$ é mais resistente mecanicamente quando comparada às ligas com menor teor de Al. No entanto, esse ganho de resistência é acompanhado por extensiva perda de ductilidade, fazendo com a liga, predominantemente formada pelo composto intermetálico B2, apresente caráter frágil [50].

Uma excelente tática para a obtenção de elevada resistência mecânica sem redução drástica de ductilidade é o emprego de tratamento térmico de envelhecimento em ligas $Al_xCoCrFeNi$, com $x < 0,5$. A estrutura de solidificação, monofásica cfc, quando submetida a elevadas temperaturas por intervalos de tempo determinados, sofre endurecimento devido à precipitação controlada de fases ordenadas [50].

A liga recém solidificada de composição $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$, quando submetida a envelhecimento em torno de $550 - 600^\circ\text{C}$, tende a sofrer precipitação altamente refinada ($\sim 5 \text{ nm}$) do composto intermetálico cfc L_{12} (γ'), o qual é coerente com a matriz. Tais precipitados promovem aumento de resistência mecânica no material, no entanto, só são estáveis termicamente até temperaturas em torno de 600°C , se dissolvendo quando o material é submetido a temperaturas acima de 700°C . Essa dissolução é seguida da precipitação mais grosseira ($\sim 50 \text{ nm}$) do composto intermetálico B_2 . Devido à maior coerência com a matriz e menor tamanho, a precipitação do composto L_{12} é mais eficaz no aumento do limite de escoamento da liga quando comparado ao composto B_2 , que é semi-coerente [50], o que pode ser constatado através da Figura 26.

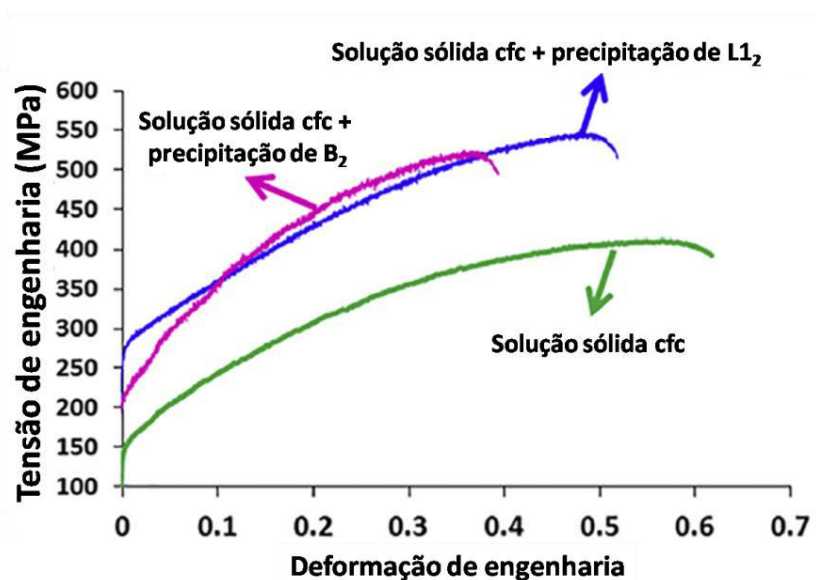


Figura 26 - Curvas tensão x deformação referente à liga $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ com diferentes característica microestruturais. Adaptado de [50].

A realização de tratamento térmico para refino de grão da matriz cfc, seguido de envelhecimento com co-precipitação da fase L_{12} finamente dispersa na matriz e da fase B_2 nos contornos de grão e suas proximidades é uma tática extremamente atrativa por promover um aumento significativo do limite de escoamento, mantendo boa ductilidade [52].

A análise experimental da liga $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ submetida a envelhecimento a 650°C revela significativa melhoria do limite de escoamento (834MPa) associada a boa ductilidade (25 %) devido à nanoprecipitação da fase ordenada B_2 [50].

Otimização de tratamentos termomecânicos pode ser realizada de modo que a precipitação do composto intermetálico B_2 nos contornos de grão da liga $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$

suprima o crescimento de grão da matriz após recristalização, resultando em microestrutura ultra-refinada [52].

A adição combinada de pequenas porções de Al e Ti à liga CoCrFeNi resulta em propriedades mecânicas extremamente promissoras. A liga de composição $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ submetida a envelhecimento a 800°C por 18 horas sofre precipitação da fase intermetálica coerente $L1_2$ ($\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}) - \gamma'$) em esferas nanométricas homogeneamente dispersas no interior dos grãos, e da fase incoerente $L2_1$ (Ni_2AlTi), que possui caráter frágil, em partículas micrométricas próximo aos contornos de grão. A realização de envelhecimento a 650°C por 4 horas, resulta em uma distribuição mais uniforme dos precipitados nanométricos (20 – 100 nm) γ' na matriz e na redução densidade de precipitados $L2_1$ [53].

Tais microestruturas resultam em propriedades mecânicas notáveis e inesperadas para uma liga de alta entropia com empacotamento cfc. A liga submetida a envelhecimento a 800°C apresenta a combinação extraordinária de limite de escoamento de 645 MPa e deformação à fratura de 39 %, enquanto a liga envelhecida a 650°C atinge limite de escoamento superior e 1 GPa e ductilidade de 17 % [50]. A avaliação da Figura 27 permite observar que essa superliga de alta entropia supera muitos aços avançados em termos de propriedades de tensão.

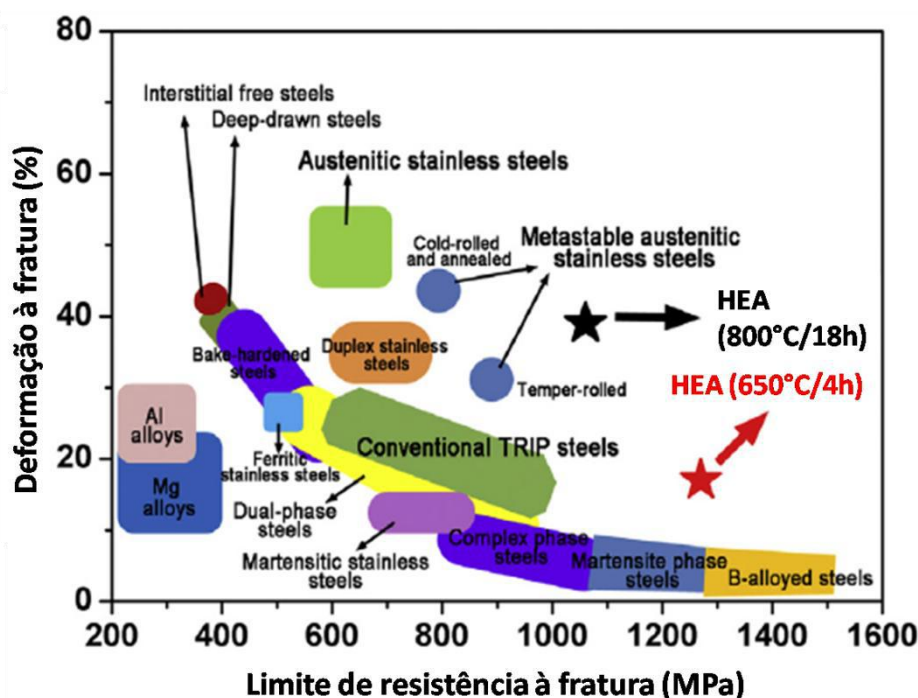


Figura 27 - Mapa das combinações entre resistência e ductilidade de várias categorias de aços avançados e das superligas de alta entropia de composição $(\text{FeCoCrNi})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$. Adaptado de [53].

- $\text{Nb}_x\text{CoCrFeNi}$

A adição de Nb à composição CoCrFeNi induz à formação de uma fina estrutura lamelar eutética, composta por uma fase cfc dútil e uma dura e frágil fase de Laves enriquecida em Nb. A grande estabilidade térmica característica da estrutura eutética a torna promissora para aplicações em altas temperaturas [50].

O ajuste microestrutural da liga pode ser feito com a ajuda do diagrama pseudo-binário (CoCrFeNi)-Nb que está representado na Figura 28.

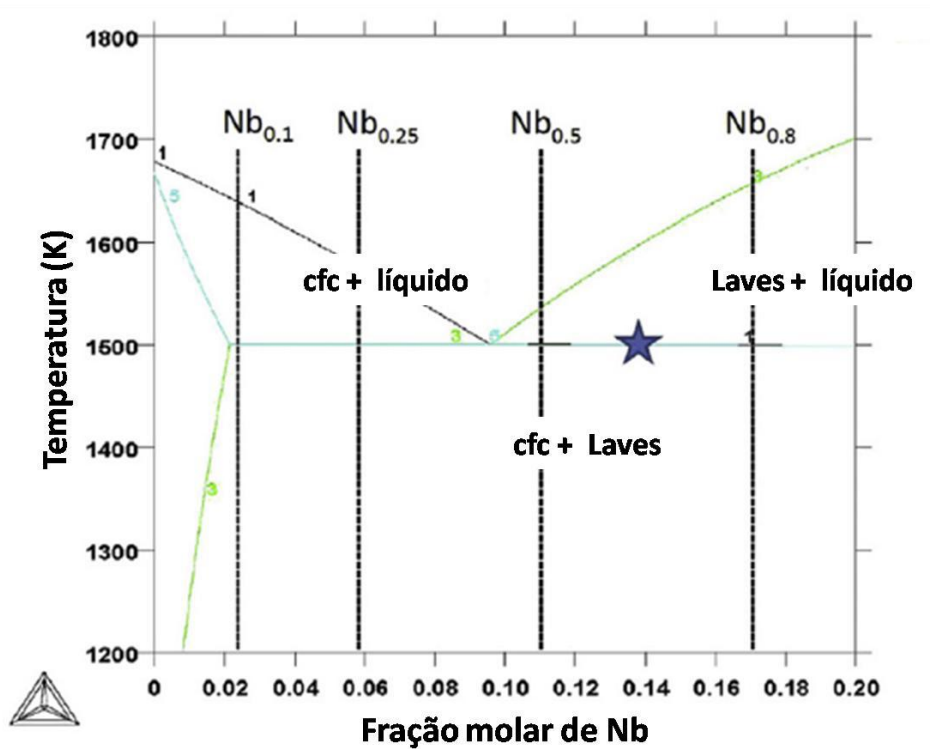


Figura 28 - Diagrama pseudo-binário referente à liga $\text{Nb}_x\text{CoCrFeNi}$. Adaptado de [50].

O aumento do teor de Nb na liga $\text{Nb}_x\text{CoCrFeNi}$ eleva a fração volumétrica da fase de Laves. Desse modo, a microestrutura varia de monofásica cfc ($x = 0$), para hipoeutética ($x < 0,45$), eutética ($x = 0,45$) e hipereutética ($0,45 < x < 1,2$). Vale ressaltar que maiores teores de fase de Laves resultam na perda de plasticidade e aumento de dureza. A liga de composição $\text{Nb}_{0,155}\text{CoCrFeNi}$, que contém 9,3 % de fase de Laves, apresenta uma boa combinação entre resistência mecânica e ductilidade, como limite de escoamento de 321 MPa e deformação à fratura de 21,3 % [50].

- $\text{Mo}_x\text{CoCrFeNi}$

A conjunto de ligas $\text{Mo}_x\text{CoCrFeNi}$ é endurecível pela precipitação das fases μ e σ . A fase μ consiste no composto estequiométrico $(\text{Mo,Cr})_7(\text{Co,Fe,Ni})_6$ de empacotamento romboédrico, enquanto a fase σ apresenta composição estequiométrica

(Cr,Mo)(Co,Fe,Ni) e empacotamento tetragonal. Ambas apresentam dureza superior a 8 GPa [50].

Resultados experimentais demonstram que uma fina (50-100 nm) e dispersa distribuição dessas fases na matriz dúctil cfc, atingida através de envelhecimento em torno de 900°C, é capaz de endurecer a liga de composição $\text{Mo}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ sem promover fragilização [50].

As informações acima relatadas demonstram a grande endurecibilidade por precipitação da matriz CoCrFeNi com adição de elementos de liga específicos. Vale ressaltar a grande semelhança entre a natureza dos precipitados observados nessa classe de superligas de alta entropia e os formados em superligas de níquel.

O surpreendente ganho de resistência mecânica ocasionado pelo mecanismo de endurecimento por precipitação motiva a exploração e busca por novas composições superligas de alta entropia, de modo a aprimorar ainda mais as propriedades já obtidas.

3.2. Interação do hidrogênio com a microestrutura dos metais

Os efeitos nocivos do hidrogênio nos aços e outras ligas metálicas foram reconhecidos no início da década de 1870 e, desde então, grande esforço vem sendo depositado pela comunidade científica na compreensão dos mecanismos de interação do hidrogênio atômico com a microestrutura dos metais [54].

São diversas as fontes possíveis de introdução do hidrogênio nos metais e suas ligas. Aços podem ser contaminados com o mesmo durante sua fabricação, por meio de matérias-primas siderúrgicas como a sucata ou ainda pelos combustíveis utilizados no processo. O contato também pode ocorrer em consequência da realização de tratamentos térmicos em atmosferas contendo hidrogênio, pela aplicação de revestimentos protetores, durante o processo de soldagem ou via proteção catódica [54 – 56].

Além disso, a exposição ao hidrogênio pode se dar ao longo da vida em serviço do material. Equipamentos empregados no setor energético, compostos por ligas metálicas de alto desempenho, desenvolvidas com o propósito de corresponder à crescente demanda por elevada resistência mecânica e à corrosão, são exemplos de tal realidade. Nesse contexto, destacam-se as tubulações utilizadas para a extração e transporte de petróleo e gás natural, submetidas a ambientes severamente corrosivos e com alto teor de H_2S ; varetas combustíveis presentes em reatores nucleares, sujeitas a elevadas temperatura e pressão e à contaminação pelo hidrogênio oriundo da

decomposição radiolítica da água; e componentes utilizados no transporte e armazenamento de hidrogênio gasoso para geração de energia, os quais devem suportar elevadas pressões de gás hidrogênio, sem falhar.

A introdução de hidrogênio nas ligas metálicas acarreta em uma série de processos que as tornam, em geral, mais susceptíveis a falhas. Resultados experimentais demonstram que a presença de hidrogênio em aços de elevada resistência, bem como em ligas de níquel, modifica o modo de fratura do material de dúctil para frágil, além de ocasionar drástica perda de tenacidade e ductilidade [57]. Desse modo, o mesmo pode vir a falhar catastróficamente sob valores de tensão muito inferiores à sua tensão de ruptura [55]. O fenômeno de redução da energia absorvida previamente à fratura, ocasionado pela presença de hidrogênio atômico na microestrutura do metal, é denominado fragilização pelo hidrogênio.

A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio está ligada fortemente às características microestruturais do metal. Aços martensíticos com limite de escoamento acima de 1400 MPa são fortemente fragilizados por pequenos teores de hidrogênio, o que se deve à segregação do hidrogênio nos mesmos. Enquanto isso, para aços ferríticos, maiores concentrações do átomo são requeridas para promover fragilização. Por outro lado, ligas de níquel e de alumínio, bem como aços austeníticos estáveis e ligas de cobre, em geral, são considerados resistentes à fragilização pelo hidrogênio [54].

3.2.1. Entrada e transporte

Por ser um átomo de reduzido raio atômico, o hidrogênio, em sua forma protônica (H^+), se difunde intersticialmente com facilidade pela estrutura cristalina dos metais [58]. Sua entrada na microestrutura se dá pelas etapas de adsorção e absorção. Dependendo da fonte de hidrogênio, a etapa de adsorção segue caminhos diferentes. No caso da presença de uma atmosfera gasosa, as moléculas de hidrogênio (H_2) atingem a superfície, sofrem fisissorção (adsorção física) e se dissociam em átomos que aderem à mesma [59].

A presença de filmes de óxido na superfície, como ocorre em aços inoxidáveis, adiciona mais uma etapa no processo de adsorção, atrasando a entrada do hidrogênio na microestrutura [55].

O hidrogênio adsorvido na superfície pode ser absorvido para o interior do metal ou então se recombinar quimicamente, formando novamente hidrogênio molecular. A

presença de compostos como S^{2-} , HS^- e H_2S dificulta tal recombinação na superfície metálica, aumentando, assim, a taxa a absorção do hidrogênio protônico [59].

Os átomos de hidrogênio ocupam os sítios intersticiais da rede cristalina dos metais e é através dos mesmos que ocorre a difusão. Dependendo de seu volume livre, sítios intersticiais tetraédricos (T) e octaédricos (O) podem ser ocupados preferencialmente pelo hidrogênio, conforme exemplificado na Figura 29 [59].

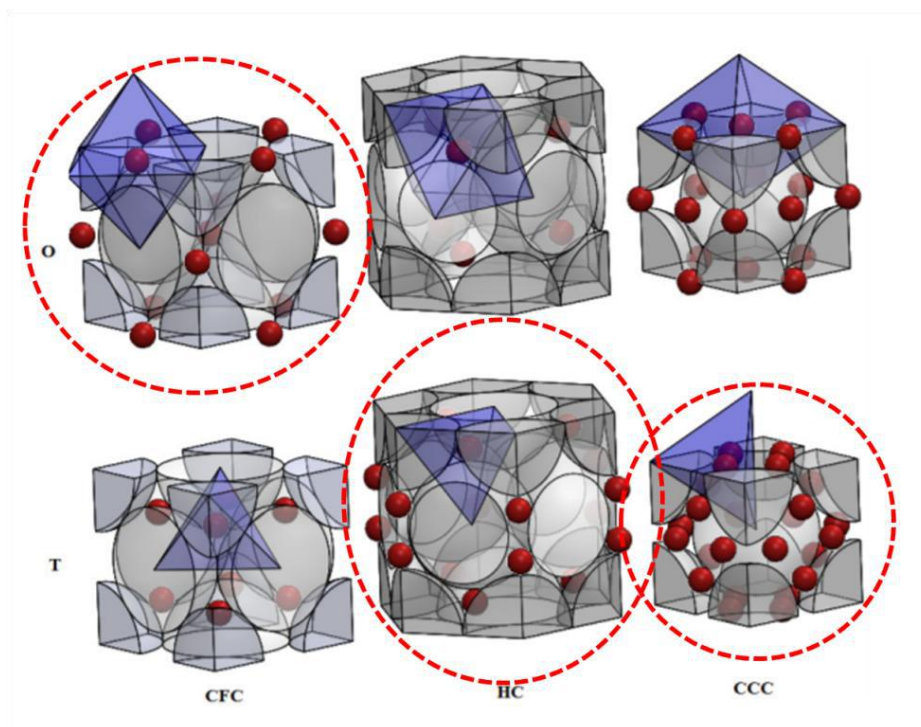


Figura 29 - Representação esquemática dos sítios intersticiais octaédricos (O) e tetraédricos (T) presentes nas redes cristalinas com empacotamento cúbico de faces centradas (cfc), hexagonal compacto (hc) e cúbico de corpo centrado (ccc). Os sítios circulados são os preferenciais para a difusão do hidrogênio em cada tipo de empacotamento [60].

Metais com empacotamento cfc apresentam um sítio intersticial octaédrico e dois tetraédricos por átomo na célula unitária, enquanto metais com empacotamento ccc apresentam três sítios octaédricos e seis tetraédricos por átomo na célula unitária. Na estrutura cfc, os sítios octaédricos são os que apresentam maior volume livre, sendo assim os ocupados preferencialmente pelo hidrogênio em seu caminho difusional. Por outro lado, nas estruturas ccc e hc, são os sítios tetraédricos os preferidos [54].

Considerando uma situação ideal, o transporte do hidrogênio ao longo do material ocorreria apenas através de saltos entre os sítios intersticiais da rede cristalina. No entanto, o que acontece na realidade é que os átomos de hidrogênio tendem a ocupar, além dos sítios intersticiais, defeitos cristalinos presentes na rede, os quais

atuam como sítios aprisionadores. Dentre estes, destacam-se contornos de grão, contornos de fase, discordâncias, interfaces entre a matriz e precipitados, microcavidades, lacunas e átomos solutos. O aprisionamento ocorre pois as distorções geradas na rede cristalina por tais imperfeições geram um poço de energia potencial, o qual é mais profundo quando comparado ao de sítios intersticiais, conforme esquematizado na Figura 30. Ou seja, uma maior barreira energética deve ser superada para que o hidrogênio salte para fora do sítio aprisionador [55].

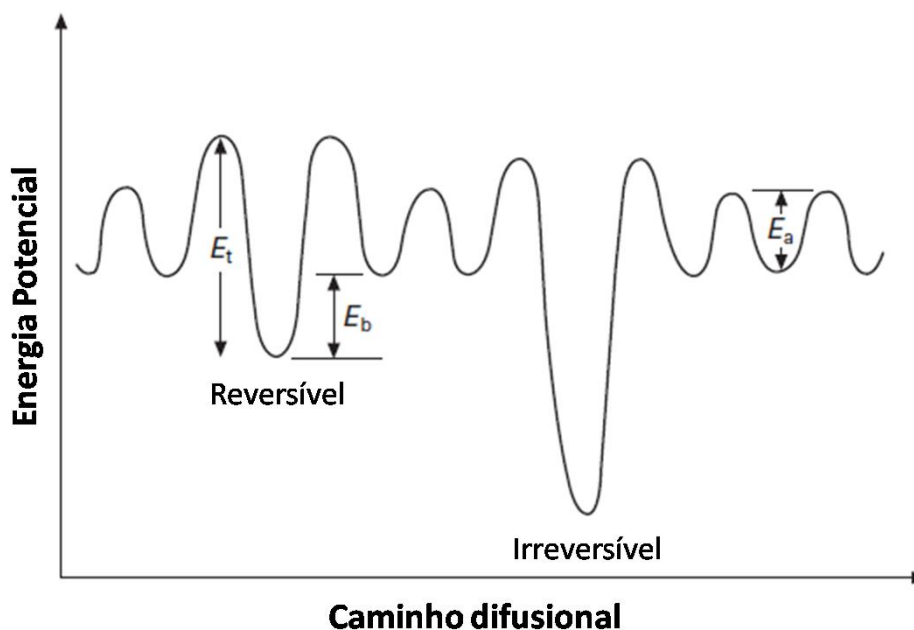


Figura 30 - Representação esquemática da energia potencial requerida para a difusão intersticial (E_a) e dos poços de energia potencial característicos de sítios aprisionadores reversíveis (E_t) e irreversíveis. E_b representa a energia de ligação do sítio aprisionador reversível. Adaptado de [55].

A capacidade de aprisionamento de um sítio está relacionada à sua energia de ligação com o hidrogênio e à energia requerida para a liberação do mesmo [61]. Sítios aprisionadores que apresentam poço de energia potencial muito profundo, de modo a reduzir a zero a probabilidade de o hidrogênio saltar para fora dos mesmos, são denominados aprisionadores irreversíveis. Quando há energia térmica suficiente para possibilitar o salto do hidrogênio para fora do sítio aprisionador, o mesmo é denominado reversível. Dessa forma, o aumento de temperatura reduz a ocupação de sítios aprisionadores reversíveis [55].

O acúmulo de hidrogênio em interfaces de partículas de segundas fases pode resultar em sua recombinação química, promovendo, desse modo, a formação de hidrogênio molecular (H_2) no interior da microestrutura. Esse fenômeno ocasiona um

grande aumento de pressão e consequente acúmulo localizado de tensões no material, gerando microtrincas. Quando a conexão e propagação dessas microtrincas ocorrem próximo à superfície, o acúmulo de gás hidrogênio resulta na formação de bolhas no material [62]. O embolhamento ocasionado pela presença de hidrogênio é extremamente prejudicial às propriedades mecânicas das ligas metálicas e pode acarretar em falhas durante sua vida em serviço.

Quando a concentração local de hidrogênio em determinados metais atinge sua saturação, a formação de hidretos pode ser observada. Isso ocorre em metais que formam hidretos estáveis como zircônio, vanádio, nióbio, tântalo e titânio. Esses metais serão susceptíveis à fragilização localizada devido ao caráter frágil intrínseco desses hidretos [62]. Vale ressaltar que não é reportada a formação de hidretos em aços.

A presença de sítios aprisionadores na microestrutura de um metal pode, dependendo de sua energia de ligação, resultar no aumento da solubilidade aparente e redução da difusividade aparente do hidrogênio, além de promover a concentração preferencial da espécie em determinados locais da rede, favorecendo a fragilização [54].

3.2.2. Difusividade e solubilidade

Considerando uma situação ideal, o transporte do hidrogênio ao longo da estrutura cristalina de um metal é governado pelas Leis de Fick, as quais estão enunciadas nas Equações 4 e 5.

Primeira Lei de Fick:
$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4)$$

Segunda Lei de Fick:
$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5)$$

A Primeira Lei de Fick denota que, na presença de um gradiente de concentração de hidrogênio $\partial C / \partial x$, um fluxo J de partículas é estabelecido no sentido contrário ao primeiro, o que justifica o sinal negativo presente na equação. O coeficiente de proporcionalidade D, entre o gradiente de concentração e o fluxo de átomos de hidrogênio, é denominado difusividade. A Equação 4 pode ser utilizada para calcular a difusividade do hidrogênio no estado estacionário [63].

Em situações nas quais existe uma variação da concentração de hidrogênio em função do tempo, a equação que melhor descreve o estado do sistema é a enunciada pela Segunda Lei de Fick, que considera o estado transiente [63].

Como a difusão é um mecanismo termicamente ativado, a grandeza difusividade pode ser descrita através da relação de Arrhenius [61], conforme enunciado na Equação 6:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_L}{RT}\right) \quad (6)$$

D_0 representa o coeficiente de difusão máximo, E_L é a energia de ativação para a difusão, R a constante universal dos gases e T a temperatura.

Vale ressaltar que a Equação 6 considera a difusividade do hidrogênio apenas ao longo dos sítios intersticiais da rede cristalina, sem levar em conta a presença de sítios aprisionadores.

Na realidade, a difusão do hidrogênio em determinado material está intimamente ligada não só à taxa na qual os átomos saltam entre os sítios intersticiais, como também à frequência com que são retidos por sítios aprisionadores [55]. A difusividade efetiva (D_{ef}), ou seja, a que leva em consideração a presença de sítios aprisionadores reversíveis, é dada pela Equação 7 [61]:

$$D_{ef} = \frac{D_0 \exp\left(\frac{-E_L}{RT}\right)}{1 + \frac{N_T}{N_L} \exp\left(\frac{-E_T}{RT}\right)} \quad (7)$$

Sendo N_L e N_T o número de sítios intersticiais e aprisionadores, respectivamente, e E_L e E_T as energias de ativação para difusão na rede e para que o hidrogênio salte para a fora do sítio aprisionador, respectivamente [61].

O hidrogênio pode se difundir em resposta a gradientes de concentração, de temperatura e a campos de tensão hidrostática. Vale ressaltar ainda que discordâncias móveis podem atuar como veículos para o transporte do hidrogênio quando este se concentra em atmosferas ao redor das mesmas. Dependendo da orientação relativa de grãos adjacentes, contornos de grão podem atuar como sítios aprisionadores, reduzindo a difusividade, como também como curtos-circuitos, promovendo aumento da difusão do hidrogênio na microestrutura [54].

O coeficiente de difusão do hidrogênio na austenita é, geralmente, quatro ou cinco ordens de grandeza inferior ao do mesmo na ferrita. Isso ocorre pois os sítios octaédricos da estrutura cfc apresentam volume livre relativamente grande, sendo

capazes de acomodar com facilidade o hidrogênio [64]. Logo, a austenita solubilizará mais hidrogênio do que a ferrita. Além disso, a maior separação entre esses sítios, quando comparado à distância entre os sítios tetraédricos da estrutura ccc, resulta em uma maior barreira energética para a difusão do hidrogênio. Em resumo, a austenita apresenta sítios para a ocupação do hidrogênio maiores e mais distantes, resultando em maior solubilidade e menor difusividade. Em contrapartida, a ferrita apresenta sítios intersticiais tetraédricos menores e mais próximos, resultando em menor solubilidade e maior difusividade [59].

A martensita em aços apresenta, de modo geral, empacotamento tetragonal de corpo centrado (tcc). Esse tipo de rede cristalina é mais compacto quando comparado a uma estrutura de empacotamento ccc. Dessa forma, o valor da difusividade do hidrogênio através dos sítios intersticiais da martensita será maior que o referente à austenita, porém menor que o referente à ferrita. Vale citar que, quando se leva em consideração a presença de sítios aprisionadores, a elevada densidade de discordâncias, característica da microestrutura martensítica, pode impactar fortemente sua difusividade. Além disso, a grande densidade de contornos de grão presente na martensita em ripas também pode resultar em forte aprisionamento [61].

O transporte do hidrogênio ao longo de aços bifásicos como os duplex e superduplex, os quais são compostos por uma microestrutura mista ferrita/austenita, é mais complexo quando comparado a aços monofásicos. A difusividade do hidrogênio nestes depende fortemente de fatores microestruturais como a morfologia, fração volumétrica, difusividade e solubilidade do átomo nas fases presentes. Como a difusividade do hidrogênio na ferrita é muito superior à observada na austenita, a primeira será caminho preferencial para a difusão do mesmo. No entanto, vale ressaltar que tal caminho difusional não é contínuo devido à presença da austenita, a qual desacelera a difusão, atuando como sítio aprisionador [65]. Desse modo, quanto maior a fração volumétrica de austenita no aço, menor será a difusividade do hidrogênio [61]. Outros fatores como o formato, orientação, tamanho e espaçamento entre os grãos da fase austenítica impactarão na difusividade.

O valor da difusividade do hidrogênio em metais e suas ligas pode ser obtido experimentalmente através de ensaios de permeação eletroquímica ou por via gasosa. Os detalhes referentes a esses experimentos serão descritos futuramente no presente trabalho. A difusividade obtida experimentalmente é a aparente, a qual, além de depender da difusão ao longo dos interstícios, sofre influência das etapas de adsorção e

absorção, bem como da presença de sítios aprisionadores. Desse modo, o parâmetro será fortemente influenciado não só pela composição química do metal, como também pela presença de defeitos cristalinos na microestrutura e pela aplicação de filmes na superfície.

A literatura reporta os maiores valores de coeficiente de difusão para o aço carbono e aços inoxidáveis ferríticos, seguido por aços inoxidáveis martensíticos. Os menores valores de difusividade são reportados para aços inoxidáveis austeníticos. No que diz respeito a aços duplex, como já mencionado, o valor do parâmetro pode variar em função da porcentagem de austenita [59]. Alguns valores de difusividade do hidrogênio em aços estão resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores de difusividade do hidrogênio em diferentes aços à temperatura ambiente [59].

Material	D (m²/s)
Aço carbono	$2,5 \times 10^{-10}$
Aço inoxidável ferrítico	$10^{-10} - 10^{-11}$
Aço inoxidável austenítico	2×10^{-16}
Aço inoxidável martensítico	2×10^{-13}
Aço inoxidável duplex	$10^{-13} - 10^{-14}$

A solubilidade do hidrogênio em um metal determina a quantidade de átomos do mesmo que a rede cristalina do metal consegue armazenar, uma vez atingido o equilíbrio entre o hidrogênio molecular do meio e os átomos dissolvidos na microestrutura. Tal grandeza pode ser expressa em função da fugacidade (f), que é a atividade de um gás real em altas temperaturas e baixas pressões [66], conforme demonstrado na Equação 8:

$$C_L = S \times f^{0,5} \quad (8)$$

Onde C_L se refere à concentração de equilíbrio do hidrogênio dissolvido na rede.

Assim como a difusividade, a solubilidade também se relaciona à temperatura através da equação de Arrhenius, conforme demonstrado pela Equação 9.

$$S = S_0 \times e^{-\Delta H/RT} \quad (9)$$

Onde ΔH representa a entalpia de formação da ligação H-metal.

Vale ressaltar que a solubilidade do hidrogênio em um metal depende apenas da temperatura, enquanto que a concentração de equilíbrio do mesmo (C_L) depende, não só da temperatura, como também da fugacidade [66].

A solubilidade do hidrogênio na austenita é 3 ordens de magnitude superior à observada na ferrita. Conforme já mencionado, isso ocorre devido ao maior volume livre dos sítios intersticiais octaédricos da austenita quando comparado ao dos sítios intersticiais tetraédricos da ferrita [63].

Técnicas experimentais de medida da concentração de hidrogênio na microestrutura do um metal estimam não apenas a quantidade de átomos de hidrogênio dissolvidos nos sítios intersticiais da rede (C_L), mas também levam em consideração o hidrogênio presente em consequência do aprisionamento por defeitos cristalinos. No entanto, esses átomos aprisionados não participam do equilíbrio dinâmico estabelecido entre as moléculas do meio e o hidrogênio atômico. Desse modo, tais técnicas não devem ser usadas indiscriminadamente para determinação da solubilidade, já que essa propriedade física se refere apenas ao hidrogênio armazenado na rede [66].

Em condições específicas, o hidrogênio aprisionado se torna desprezível quando comparado ao contido na rede e, assim, a solubilidade pode ser determinada experimentalmente [66].

Por ser uma propriedade física, assim como a difusividade, a solubilidade deveria ser uma característica intrínseca do material. No entanto, variáveis como a microestrutura e o estado de tensões influenciam sobre a solubilidade aparente, ou seja, aquela aferida experimentalmente. Tensões hidrostáticas promovem expansão da rede cristalina, aumentando assim a concentração de hidrogênio dissolvido, enquanto compressões hidrostáticas reduzem o volume livre dos sítios intersticiais, reduzindo a ocupação do hidrogênio. Tal efeito é mais expressivo em baixas temperaturas. Além disso, como já mencionado, a concentração de hidrogênio em metais também pode ser aumentada em consequência do aprisionamento por defeitos cristalinos [66].

3.2.3. Fragilização pelo hidrogênio

Uma liga metálica pode sofrer fragilização pelo hidrogênio em consequência de uma série de fatores, mas, em geral, o mecanismo está ligado à presença de hidrogênio atômico associado a tensões residuais ou aplicadas na microestrutura do material. Esse fenômeno é definido como a redução na habilidade do metal em absorver energia

durante a fratura ou à perda de ductilidade devido à interação do hidrogênio atômico com a rede cristalina, resultando em falha prematura e catastrófica [59].

O metal pode sofrer fragilização sob concentrações de hidrogênio muito inferiores ao seu limite de solubilidade. Tal fato ocorre pois, como o átomo possui grande tendência em se localizar preferencialmente em defeitos, concentrações localmente elevadas são atingidas [54]. Além disso, o fenômeno de fragilização está diretamente relacionado ao estado de tensões a que o metal está submetido. Para muitas ligas metálicas, existe um limiar de tensão abaixo do qual a fragilização pelo hidrogênio não ocorre. De modo geral, quanto maior o limite de escoamento da liga, menor é esse limiar de tensão. Vale ainda ressaltar que, como a entrada do hidrogênio na microestrutura é dependente dos mecanismos de adsorção e absorção, existe um tempo de incubação para o carregamento e transporte do mesmo, resultando em uma fratura atrasada [59], [64]. Alguns aços experimentam trincamento induzido pelo hidrogênio mesmo sem estar sob efeitos de tensões externas, o que se deve ao elevado aumento da tensão residual ocasionado pelo hidrogênio segregado em uma ou mais interfaces no metal.

Aços de elevada resistência mecânica como os martensíticos são extremamente susceptíveis à fragilização, mesmo em baixas concentrações de hidrogênio. Em aços ferríticos, concentrações de hidrogênio relativamente altas são necessárias para que o mecanismo de fragilização seja observado. Ligas de níquel, alumínio, aços austeníticos e ligas de cobre apresentam baixa propensão à fragilização pelo hidrogênio [54].

Apesar de ser um tema extensivamente explorado por diversos pesquisadores ao redor do mundo, não existe uma teoria universalmente aceita para explicar o fenômeno de fragilização pelo hidrogênio. No entanto, diversos modelos foram propostos e comprovados através de métodos experimentais. A realidade é que vários mecanismos podem ocorrer simultaneamente, dependendo das condições microestruturais do material e dos esforços mecânicos aplicados.

3.2.3.1. Teoria da pressão interna

Esta foi uma das primeiras teorias desenvolvidas para explicar os danos causados a ligas metálicas submetidas a ambientes com fontes de hidrogênio. A mesma propõe que o hidrogênio dissolvido na microestrutura, ao se localizar preferencialmente em defeitos como contornos de fase, inclusões e microporosidades, pode se recombinar, formando hidrogênio molecular (H_2) e desenvolver pressões internas muito elevadas.

Essas pressões internas, que são geradas pelo acúmulo de hidrogênio gasoso, podem provocar a nucleação e crescimento de microtrincas, mesmo na ausência de pressões aplicadas externamente [64].

Quando o acúmulo de pressão interna ocorre em locais próximos à superfície do material, a formação de bolhas pode ser promovida, mecanismo esse conhecido como empolamento (em inglês, '*blistering*'). Relatos experimentais demonstram que aços bifásicos ferrita/perlita submetidos a trabalho a frio são mais susceptíveis a empolamento devido à maior densidade de sítios aprisionadores [62]. Além disso, a severidade do carregamento de hidrogênio, bem como sua duração, aumentam a densidade e o tamanho das bolhas próximas à superfície [67, 68].

3.2.3.2. Formação de hidretos

Esse mecanismo ocorre em metais, como vanádio, zircônio, nióbio, tântalo e titânio, nos quais a solubilidade do hidrogênio é baixa e a formação de hidretos estáveis é possível. O mesmo não é observado em aços [54].

Como já mencionado, o hidrogênio tende a se difundir para regiões de elevado acúmulo de tensões. O acúmulo preferencial da espécie nesses locais promove a nucleação e crescimento de hidretos. Os hidretos formados são muito mais frágeis que a matriz, o que deteriora as propriedades mecânicas do material [54].

3.2.3.3. Teoria da decoesão

O mecanismo, conhecido como HEDE (*Hydrogen enhanced decohesion*), se baseia na hipótese de que a presença do hidrogênio nos sítios intersticiais da estrutura aumenta a distância entre os átomos da rede, resultando na diminuição das forças de coesão das ligações metal-metal. Tal fato reduz a barreira energética que deve ser superada para separar o cristal ao longo de um plano cristalino [64].

A perda de coesão ocasionada pela presença do hidrogênio atômico facilita a ruptura do material em contornos de fase, contornos de grão e nos planos de clivagem [64]. Existe uma concentração crítica de hidrogênio na interface para que o mecanismo de decoesão seja ativado. Quanto maior a concentração de hidrogênio, menor a força de coesão na interface onde os átomos do mesmo estão preferencialmente localizados [59].

3.2.3.4. Teoria do aumento de plasticidade localizado

O mecanismo de aumento da plasticidade ocasionado pelo hidrogênio, conhecido como HELP (*Hydrogen enhanced localized plasticity*), se fundamenta em

dados experimentais que comprovam o aumento da mobilidade de discordâncias, bem como a redução da interação entre as mesmas e outros defeitos da rede, na presença de hidrogênio [59].

Desse modo, o hidrogênio presente em solução sólida em locais preferenciais da rede irá promover um aumento de ductilidade local. Mesmo que, a nível microscópico, ocorra aumento de plasticidade devido ao hidrogênio, a nível macroscópico o material exibirá comportamento frágil [59].

O campo de tensões trativas presente à frente de uma discordância faz com que o local seja um sítio preferencial para o acúmulo de átomos de hidrogênio. Esse acúmulo preferencial gera distorção da rede, resultando em um campo de tensões elásticas [59]. A atmosfera criada em torno das discordâncias pela presença do hidrogênio ‘blinda’ as interações elásticas entre mesmas e com outros obstáculos, facilitando seu deslizamento em planos cristalográficos preferenciais na ponta de uma trinca. Isso gera um ‘amolecimento local’, promovendo o crescimento de trincas pelo coalescimento de microcavidades ao longo desses planos preferenciais.

3.2.3.5. Teoria do conceito defectante

A criação da teoria do conceito defectante prevê a tendência de átomos solutos em materiais sólidos em segregar nos defeitos cristalinos lineares como lacunas, contornos de grão e discordâncias. Esse fenômeno pode ser interpretado como uma analogia ao conceito surfactante de Gibbs, que descreve o efeito dos átomos em reduzir a tensão superficial de geração de novas superfícies e facilitar a formação de bolhas na água [69].

Estudos já publicados comprovaram que a energia de formação de defeitos cristalinos como lacunas, discordâncias e contornos de grão pode ser reduzida pela interação com o hidrogênio. No caso de discordâncias, a introdução de defectantes, ou seja, átomos solutos como o hidrogênio, reduz sua energia linear, facilitando sua geração e mobilidade e, conseqüentemente, elevando localmente a plasticidade do material [69].

A relação entre a redução da energia superficial do defeito γ com o potencial químico do soluto μ pode ser descrita pela Equação 10:

$$d\gamma = -\Gamma d\mu \quad (10)$$

Onde Γ representa o excesso de átomos de soluto segregados para a superfície do defeito em relação a uma região sem defeitos do material. O campo de tensões gerado pela presença de discordâncias fará com que o hidrogênio tenda a segregar para regiões adjacentes à mesma, acarretando em um excesso Γ positivo [69].

Ainda segundo esta teoria, quando o hidrogênio se difunde e é aprisionado em contornos de grão e de fases, ocorre redução da energia interfacial (γ), facilitando a formação de vazios e, posteriormente, de trincas [69].

3.2.4. Técnicas experimentais para o estudo da interação do hidrogênio com os metais

3.2.4.1. Espectroscopia de dessorção térmica (TDS)

O TDS é uma técnica que permite o estudo da concentração e do aprisionamento do hidrogênio em materiais hidrogenados através da medida da taxa de dessorção de átomos, dissolvidos ou aprisionados, em função de um aumento de temperatura gradual e controlado [55].

Através desse método, é possível determinar a densidade de sítios aprisionadores e sua ocupação pelo hidrogênio, bem como suas energias de ligação (E_b) e a energia requerida para a dessorção do hidrogênio dos mesmos (E_i). Além disso, é possível obter a energia de ativação para a difusão dos átomos de hidrogênio ao longo da rede cristalina (E_a). Para uma melhor compreensão, vale consultar novamente a Figura 30.

Como já discutido, o hidrogênio pode se acomodar em diferentes sítios da rede cristalina de um metal, cada um desses sendo caracterizado por uma energia de ativação, a qual é requerida para que o hidrogênio seja liberado do mesmo. Quando uma amostra hidrogenada é aquecida, um aporte energético é fornecido, de modo a possibilitar o desprendimento do hidrogênio de sítios aprisionadores, acarretando em sua dessorção. Se a taxa de dessorção de hidrogênio é plotada em função da temperatura, picos são observados [55]. O primeiro pico de dessorção é o referente à liberação do hidrogênio dos sítios intersticiais da rede cristalina. Nos casos em que aparecem picos secundários, em temperaturas mais elevadas, estes são resultado da fuga do hidrogênio de sítios aprisionadores reversíveis como contornos de grão, lacunas, discordâncias, precipitados e fases secundárias.

De modo geral, a temperatura na qual ocorre o pico de dessorção é função da energia de ativação para a liberação do hidrogênio, da ordem da reação de dessorção e da taxa de aquecimento. Por outro lado, a intensidade do pico está relacionada à

concentração de hidrogênio aprisionado e à taxa de aquecimento. Picos de dessorção a temperaturas mais elevadas significam elevadas energias de ligação e de ativação para a dessorção do hidrogênio e, conseqüentemente, sítios aprisionadores mais fortes [70].

A análise das curvas de dessorção pode ser realizada de modo qualitativo, observando a temperatura na qual ocorrem os picos e a intensidade dos mesmos, o que permite a avaliação da existência ou não de sítios aprisionadores e sua força, bem como a dificuldade de difusão do hidrogênio ao longo da rede cristalina. Se o objetivo é uma análise quantitativa, as energias de ativação para dessorção e a quantidade de hidrogênio dessorvido de cada categoria de sítio podem ser obtidas pelo cálculo das áreas dos picos de dessorção característicos.

3.2.4.2. Permeação por via gasosa

O ensaio de permeação por via gasosa permite o cálculo da difusividade e da solubilidade aparentes do hidrogênio no material, à partir da temperatura ambiente até em torno de 600°C. Nesse procedimento experimental, uma pressão controlada e constante de gás hidrogênio é injetada em um dos lados da amostra, a qual funciona como uma barreira a ser permeada. O hidrogênio molecular, como explicado anteriormente, sofre fisissorção na superfície da amostra, se dissociando em hidrogênio atômico, o qual é adsorvido, absorvido e, em seguida, se difunde a uma determinada taxa até a superfície do outro lado da amostra. O método permite monitorar a pressão de entrada do gás hidrogênio, bem como o fluxo de saída do mesmo após permear na amostra na forma atômica.

Em suma, o hidrogênio se difunde ao longo da espessura do material e, em seguida, é evacuado no lado oposto ao de entrada, passando por um fluxímetro que determina o fluxo volumétrico de gás hidrogênio dessorvido da amostra.

Dessa forma, é obtida a partir do ensaio uma curva geralmente sigmoidal do fluxo de hidrogênio que atravessa a amostra em função do tempo. Deste gráfico pode-se retirar os coeficientes de difusão de hidrogênio no material na faixa de temperaturas empregada.

A microestrutura da amostra do material de estudo admite a entrada de hidrogênio até que todos os sítios sejam ocupados. Quando isso ocorre, o fluxo de hidrogênio detectado no lado oposto ao de entrada do gás atinge seu valor máximo e a permeação chega ao estado estacionário. Como a difusão é um mecanismo

termicamente ativado, quanto maior a temperatura do ensaio, maior será o valor do fluxo de hidrogênio no estado estacionário.

A interpretação dos gráficos de permeação gerados para cada temperatura de ensaio é feita a partir da aplicação de condições iniciais e de contorno à segunda lei de Fick.

No caso da permeação por via gasosa, as condições de contorno são as expostas na Equação 11:

$$\begin{aligned} t = 0 \quad c = c_0 \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq s \\ t \geq 0 \quad c_0 = c_1 \quad e \quad c_s(t) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

Sendo s a espessura da amostra, t o tempo e c a concentração de hidrogênio.

A fim de facilitar a compreensão das condições iniciais e de contorno do ensaio, um diagrama esquemático do perfil de concentração de hidrogênio ao longo da espessura s do corpo de prova em função do tempo pode ser observado na Figura 31.

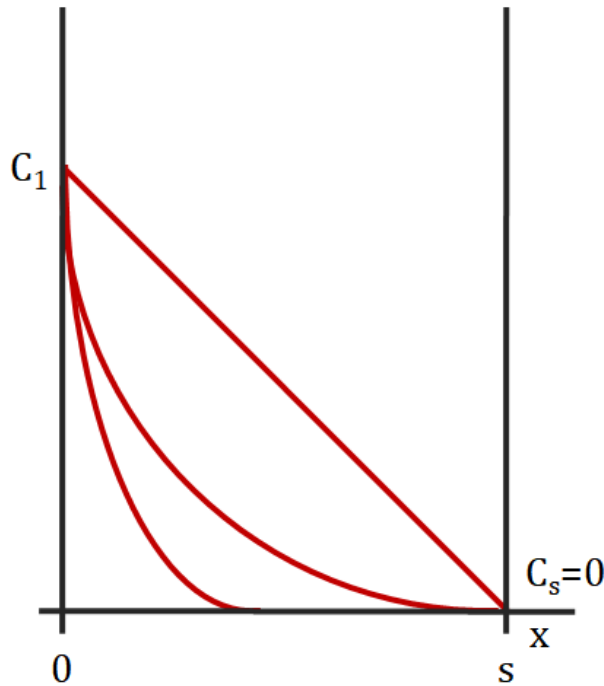


Figura 31 - Diagrama esquemático do perfil de concentração de hidrogênio ao longo da espessura s do material.

A aplicação de tais condições na segunda Lei de Fick resulta na solução demonstrada na Equação 12:

$$c(x, t) = c_1 - c_1 \frac{x}{s} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{-c_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{s} e^{\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{s^2}\right)} \quad (12)$$

A partir da curva característica do ensaio de permeação por via gasosa, o valor do tempo de ruptura (t_b), que é a interseção da reta tangente ao ponto de inflexão da curva com a linha de base, pode ser obtido. O significado físico dessa grandeza é o tempo necessário para que as primeiras partículas de hidrogênio cheguem ao lado oposto ao de entrada. Um esquema da obtenção de t_b está demonstrado na Figura 32.

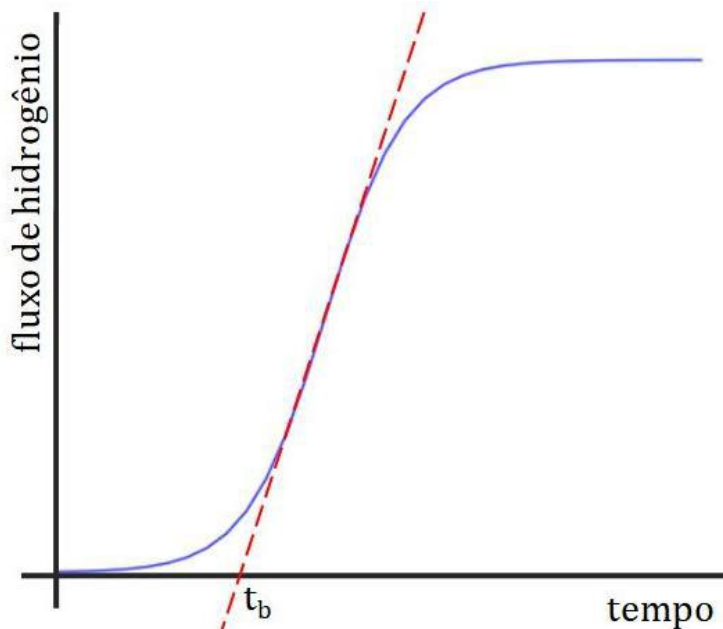


Figura 32 - Representação esquemática da obtenção de t_b a partir de uma curva característica do ensaio de permeação de hidrogênio.

O valor do tempo de ruptura pode ser relacionado à difusividade do hidrogênio material através da Equação 13:

$$t_b = 0,5 \frac{s^2}{\pi^2 D_H} \quad (13)$$

3.2.4.3. Permeação eletroquímica

Assim como técnica experimental de permeação por via gasosa, o ensaio de permeação eletroquímica permite a obtenção de características como a difusividade e a solubilidade do hidrogênio no material ensaiado.

O experimento consiste em utilizar uma amostra do material de estudo como membrana entre dois compartimentos. Tais compartimentos são a célula de carregamento de hidrogênio e a célula de detecção de hidrogênio, nas quais são adicionadas soluções eletrolíticas e onde diferentes eventos eletroquímicos ocorrem simultaneamente.

Diversos métodos podem ser empregados para a realização deste tipo de ensaio. O que os mesmos têm em comum é o fato de serem todos baseados no monitoramento

de mudanças no potencial eletroquímico da superfície do material, medidas contra um eletrodo de referência. Tais mudanças de potencial eletroquímico estão ligadas à variação da concentração de hidrogênio na superfície do metal [71].

No método galvanostático-potenciostático, por exemplo, uma corrente levemente catódica é aplicada na célula de geração, a qual promove a redução do hidrogênio presente na solução eletrolítica, resultando em hidrogênio atômico, que será adsorvido, absorvido e, em seguida, difundido ao longo da microestrutura. No lado da detecção, um potencial ligeiramente anódico é aplicado com o intuito de oxidar todo o hidrogênio que se difunde e chega do outro lado da amostra, de modo a manter a concentração de hidrogênio sempre igual a zero na superfície de detecção. Nesse método, o ensaio mede a corrente anódica aplicada para manter a concentração de hidrogênio na superfície de detecção sempre igual a zero [71]. Uma relação matemática é estabelecida entre a corrente de oxidação (i) monitorada pelo ensaio e o fluxo de hidrogênio (j), conforme demonstrado na Equação 14:

$$j = i / (F \times A) \quad (14)$$

Sendo F a constante de Faraday e A a área da superfície da amostra.

Desse modo, assim como no ensaio de permeação por via gasosa, um gráfico do fluxo de hidrogênio em função do tempo pode ser plotado. A partir do mesmo e da resolução da Segunda Lei de Fick, levando em consideração as condições de contorno características do experimento, é possível estimar a difusividade e a solubilidade aparentes.

3.2.5. Fragilização pelo hidrogênio em aços

Aços inoxidáveis são os mais usualmente empregados em aplicações estruturais que combinam carregamento mecânico à exposição ao hidrogênio. Tal classe de materiais se mostra bastante atrativa, principalmente por sua elevada resistência à corrosão e grande leque a propriedades mecânicas possíveis, dependendo da composição química e microestrutural [72].

A susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio em aços inoxidáveis está intimamente ligada à composição, aos tratamentos termomecânicos empregados, à realização de soldagem e à fonte de hidrogênio a que são expostos. A composição química determina a estabilidade de fases e algumas propriedades como a energia de falha de empilhamento, a qual tem influência sobre o modo de deformação do material. Os tratamentos termomecânicos realizados podem acarretar na ocorrência de sítios

aprisionadores reversíveis e irreversíveis. O emprego de processos de soldagem pode resultar na nucleação a crescimento de ferrita delta, fase altamente deletéria no que diz respeito à fragilização pelo hidrogênio [73].

Aços inoxidáveis austeníticos, de modo geral, são os que apresentam melhor resistência à fragilização pelo hidrogênio, apesar de haver relatos de fragilização nos mesmos sob suficientemente altas pressões de hidrogênio ou forte carregamento catódico [74].

É reportado na literatura que o grau de fragilização pelo hidrogênio sofrido por aços inoxidáveis austeníticos é fortemente influenciado pelo teor de níquel presente nos mesmos. Um expressivo aumento na resistência à fragilização é observado com a elevação do teor de níquel de 8 % para 12 %. Porém, vale ressaltar que o custo de fabricação desses aços aumenta significativamente com o aumento da porcentagem do elemento [75].

Tal relação entre a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio e o teor de níquel se explica pelo aumento de estabilidade da fase austenita promovido pela presença do elemento. Tipicamente, quanto mais estável é a austenita no aço, melhores são suas propriedades mecânicas quando exposto ao hidrogênio. A Equação 15 demonstra o fator de estabilidade da austenita (S) em função do teor de elementos γ estabilizadores.

$$S = Ni + 0,68Cr + 0,55Mn + 0,45Si + 27(C + N) \quad (15)$$

Vale ressaltar que, devido à distorção na rede cristalina ocasionada pela ocupação dos sítios intersticiais pelos átomos de hidrogênio, a austenita pode sofrer transformação martensítica, mudando seu empacotamento de cúbico de faces centradas para hexagonal compacto quando submetida a altas concentrações de hidrogênio [72]. A formação dessa martensita ϵ é considerada uma possível razão para a fragilização pelo hidrogênio em aços austeníticos, no entanto, o efeito deletério da fase não é claramente elucidado e alguns estudos científicos o refutam [74]. O evidente é que, quanto maior a estabilidade da austenita, menor será a ocorrência de transformação martensítica induzida pelo hidrogênio.

Inúmeros estudos sugerem que o mecanismo de aumento localizado de plasticidade no material ocasionado pelo hidrogênio, conhecido como HELP, é que tem papel mais determinante na fragilização pelo hidrogênio em aços inoxidáveis

austeníticos. Por esse motivo, o modo de deformação observado no material terá grande influência no seu comportamento mecânico na presença de hidrogênio.

Como já mencionado, a presença de teores suficientes de hidrogênio em regiões de elevado acúmulo de tensões elásticas da rede cristalina eleva a localização da deformação no material, resultando em estruturas planares de deformação. Resultados experimentais indicam que essa deformação localizada é potencializada em materiais que já apresentam propensão ao deslizamento planar como modo de deformação, aumentando a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio através do HELP. Em suma, é esperado que aços inoxidáveis austeníticos que apresentam modo de deformação mais homogêneo, como os que possuem altos teores de níquel e possuem tendência a sofrer deslizamento cruzado, sejam mais resistentes à fragilização pelo hidrogênio [76].

Aços de elevada resistência mecânica, como os martensíticos e supermartensíticos, os quais são comumente utilizados em aplicações offshore do setor de óleo e gás, são severamente fragilizados pelo hidrogênio. Aços com resistência à fratura em torno de 1400 MPa e 2000 MPa podem sofrer fragilização sob concentrações de hidrogênio entre 1 e 5 ppm. O aumento na concentração do átomo na microestrutura resulta, tipicamente, em fratura intragranular ao longo dos contornos de grão da austenita prévia [76].

Aços inoxidáveis duplex e superduplex, os quais apresentam microestrutura bifásica ferrita/austenita e são formados majoritariamente por Fe, Cr e Ni, vêm atraindo crescente interesse por parte da indústria por apresentarem um excelente balanço entre resistência mecânica e resistência à corrosão. Os mesmos oferecem custo relativamente baixo, quando comparado a superligas de níquel. Apesar da atrativa combinação de propriedades, estudos relatam o efeito deletério do hidrogênio na microestrutura desses aços. Grande parte das falhas reportadas em componentes fabricados a partir dessa classe de aços está associada à fragilização pelo hidrogênio [77].

Estudos sugerem que a fragilização pelo hidrogênio em aços duplex e superduplex está associada à combinação dos mecanismos de perda de coesão (HEDE) na ferrita e de aumento localizado de plasticidade (HELP) na austenita, sendo o primeiro mais pronunciado e nocivo e o segundo ocorrendo sob concentrações mais elevadas de hidrogênio. Desse modo, a iniciação de microtrincas ocorre usualmente em inclusões presentes na ferrita, seguida da propagação das mesmas por clivagem na fase, podendo, em determinadas situações, ultrapassar grãos austeníticos previamente à

fratura. Sendo assim, as ilhas de austenita presentes na microestrutura atuam como barreiras à propagação de trincas, enquanto que maiores frações volumétricas de ferrita significam maior propensão à fragilização pelo hidrogênio [65, 77].

Aços avançados de elevada resistência vêm sendo desenvolvidos para aplicações que requerem elevado desempenho estrutural associada a baixo peso, como no setor automotivo. Dentre estes, destacam os aços TRIP e TWIP, os quais apresentam matriz austenítica e sofrem transformação martensítica e maclagem, respectivamente, sob deformação. Como já mencionado, aços que apresentam elevada resistência mecânica são mais susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio quando comparados a outras classes de aços [78].

Aços TRIP podem apresentar as fases ferrita, austenita retida, bainita e martensita, cada uma destas apresentando um comportamento diferente quando submetida à exposição ao hidrogênio. Desse modo, os mecanismos atuantes na microestrutura desses aços quando fragilizados pelo hidrogênio não são de fácil compreensão. No entanto, a interação do hidrogênio com as fases austenita e martensita é de especial interesse, já que a ductilidade e taxa de encruamento desses aços se deve à transformação martensítica induzida por deformação da austenita [78].

Como já mencionado, a baixa difusividade e elevada solubilidade características da austenita fazem com que a fase atue como reservatório para o hidrogênio. Quando a transformação martensítica induzida por deformação ocorre na austenita saturada com hidrogênio, tais átomos são transmitidos para a martensita recém formada, a qual é fortemente susceptível à fragilização pelo hidrogênio, principalmente por sua elevada densidade de discordâncias e de microestresse residual. Desse modo, sob carregamento mecânico, a martensita recém-formada e supersaturada com hidrogênio rapidamente fratura, induzindo à falha do componente. Em suma, aços TRIP apresentam mais severa perda de ductilidade devido ao hidrogênio quando comparados a aços que não sofrem transformação martensítica induzida por deformação e a iniciação de trincas está sempre associada à presença de martensita na microestrutura [78].

A susceptibilidade de aços TWIP à fragilização pelo hidrogênio ainda não é completamente elucidada. Alguns estudos atribuem a fratura atrasada pós forjamento, frequentemente observada nesses aços, à presença de hidrogênio na microestrutura, enquanto outros autores postulam que determinadas classes de aços TWIP são imunes à fragilização ocasionada pelo elemento [79].

O efeito quase desprezível do hidrogênio sobre as propriedades mecânicas de determinados aços TWIP pode estar associado à baixa difusividade do hidrogênio na austenita, a qual dificulta a penetração do átomo na microestrutura do material.

De modo geral, nos aços TWIP que sofrem fragilização pelo hidrogênio, as características microestruturais mais influentes são a densidade de discordâncias, o teor de martensita induzida pelo hidrogênio e a presença de maclas de deformação [80]. É mais comumente observada a ocorrência de fraturas intergranulares quando ocorre fragilização pelo hidrogênio nesses materiais, as quais se localizam próximas à superfície, especialmente por conta da baixa penetração do hidrogênio. Tal modo de fratura se deve principalmente à perda de coesão nos contornos de grão. Nos casos em que há ocorrência de fratura transgranular, a mesma se propaga ao longo dos contornos das maclas de deformação primárias e paralelas ao plano secundário de maclagem [79].

O forte acúmulo de estresse residual, associado à elevada concentração de hidrogênio em juntas triplas de contornos de grão são os principais fatores responsáveis pelas falhas ocasionadas pelo hidrogênio em aços TWIP. No entanto, contornos de macla coerentes $\Sigma 3$ também possuem papel importante. Apesar de diversos estudos sugerirem o emprego da engenharia de contornos de grão para promoção de contornos de grão especiais consequente melhoria de diversas propriedades, dentre elas a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio [81], a iniciação e propagação de trincas ao longo de contornos de grão especiais foi reportada nesses aços. Essa contradição pode ser explicada pelo elevado acúmulo de estresse, de distorções elásticas e de defeitos nesses contornos, como também pelo efeito de redução de coerência ocasionado pela interação dos mesmos com discordâncias móveis [79, 80].

A adição de Al à composição de alguns aços TWIP de elevada resistência resulta em melhoria da resistência à fragilização pelo hidrogênio nesses materiais. Os principais possíveis motivos para tal efeito são a formação de uma camada de Al_2O_3 na superfície, prevenindo a entrada do hidrogênio e a redução da maclagem por deformação ocasionada pela presença do Al na microestrutura [80].

Paralelamente a aços inoxidáveis e aços avançados de elevada resistência, superligas de níquel também são usualmente empregadas em aplicações que requerem uma boa combinação entre resistência mecânica e resistência à corrosão. Desse modo, as mesmas também são expostas a ambientes com elevadas concentrações de hidrogênio. Assim como os aços anteriormente citados, superligas de níquel também podem apresentar um vasto leque de propriedades mecânicas, dependendo de sua

composição química e microestrutural. Assim como em aços inoxidáveis austeníticos, a resistência à fragilização pelo hidrogênio de superligas de níquel está intimamente ligada ao teor de níquel presente na composição. Quanto maior a fração atômica de níquel na estrutura, maior a propensão à fratura intergranular ocasionada pelo hidrogênio, o que pode ser explicado pela formação de hidretos nos contornos de grão [82].

Pelo fato de superligas de níquel apresentarem modo de deformação fortemente localizado, as mesmas são susceptíveis à fragilização pelo hidrogênio pelo mecanismo HELP ao longo de seus planos de deslizamento. Além disso, grande fração volumétrica de precipitação em sua microestrutura eleva a densidade de interfaces, tornando propícia a ocorrência do mecanismo de perda de coesão ocasionado pelo hidrogênio (HEDE).

Observações experimentais indicam que a fratura induzida pelo hidrogênio ao longo de interfaces matriz/precipitado só ocorre quando o último sofreu extenso coalescimento ou se encontra segregado em contornos de grão. Além disso, evidências indicam que precipitados coerentes oferecem menor risco de fragilização pelo hidrogênio em superligas de níquel. De modo geral, o mecanismo mais pronunciadamente atuante na microestrutura do material durante a fragilização pelo hidrogênio é o HELP [82].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Material

A liga de alta entropia não equiatômica, endurecível por precipitação, cuja composição química (em porcentagem atômica) está apresentada na Tabela 3, foi o material escolhido para o desenvolvimento do presente trabalho, principalmente em razão de sua potencial boa combinação entre resistência mecânica e resistência à fragilização pelo hidrogênio. Amostras de 80 g da liga foram fabricadas por fusão a arco à partir dos elementos constituintes puros.

Tabela 3 - Composição química (% at) da liga de alta entropia estudada.

Fe (%)	Mn (%)	Ni (%)	Co (%)	Cr (%)	Al (%)	Ti (%)
38	25	24	5	2	4	2

4.2. Metodologia experimental

4.2.1. *Design da liga*

A escolha da composição química do material a ser estudado foi feita tomando como base duas ligas de alta entropia já exploradas experimentalmente na literatura. A primeira é a liga monofásica não equiatômica $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ [41] e a segunda é a liga endurecível por precipitação $(\text{FeNiCoCr})_{94}\text{Al}_4\text{Ti}_2$ [53]. As principais propriedades de ambas foram mencionadas previamente neste trabalho.

O objetivo foi chegar a uma liga de alta entropia de composição não equiatômica, endurecível por precipitação. Para tanto, foram adicionados 4 % at de Al e 2 % at de Ti à matriz $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$, chegando à composição final $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$.

Com a finalidade de avaliar a viabilidade de obtenção da microestrutura desejada na liga de alta entropia de composição $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$, o software de simulação computacional Thermo-Calc[®] foi empregado.

A confiabilidade dos resultados obtidos pelo método CALPHAD, utilizado no Thermo-Calc[®], depende fortemente da qualidade do banco de dados que está sendo adotado. Para que uma maior precisão seja atingida, o banco de dados escolhido deve contemplar os diagramas binários e ternários de todos os arranjos possíveis dos elementos principais da liga. Apesar de apresentar algumas limitações, o método é considerado o mais robusto para previsão das fases presentes em ligas de alta entropia [83].

O banco de dados empregado foi o TCHEA1, o qual foi desenvolvido especialmente para exploração de ligas de alta entropia. O mesmo possui 105 diagramas binários e 200 ternários, contemplando todas as soluções sólidas e compostos intermetálicos estáveis de cada um dos sistemas possíveis contendo os elementos Al, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Mn, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, W e Zr [84].

É importante ressaltar que, assim como qualquer diagrama de fases, os diagramas fornecidos pelo Thermo-Calc[®] levam em consideração transformações de fases ocorrendo dentro do equilíbrio termodinâmico. Desse modo, a acurácia das previsões está diretamente ligada ao emprego de tratamentos térmicos de longa duração. Tal fato deve ser levado em conta para uma correta interpretação dos resultados fornecidos pelo programa.

4.2.2. Fabricação da liga

4.2.2.1. Fusão

A liga escolhida foi fabricada por rota de fundição, a partir de seus elementos constituintes puros, em forno elétrico a arco da marca Buhler, modelo Arc Melter VARIO 400, disponível no DEMAT (Laboratório de Degradação de Materiais) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.

Ao longo do presente projeto de pesquisa, três lingotes de 80 g foram fabricadas no forno, seguindo o mesmo procedimento. Uma das amostras após fundição pode ser observada na Figura 33. A mesma apresenta o formato do cadinho de cobre sobre o qual foi fundida.



Figura 33 - Amostra de 80 g obtida após fundição.

Como já mencionado, as amostras foram fabricadas à partir de pedaços pequenos, de elevada pureza (>99,9 %), de seus elementos constituintes.

As massas necessárias de cada elemento constituinte para obterem-se amostras de 80 g estão listadas na Tabela 4:

Tabela 4 - Lista de elementos constituintes e suas respectivas massas necessárias para fabricação de amostras de 80 g.

Elemento	% atômica	% em massa	Massa (g)
Fe	38	38,54	30,83
Mn	25	24,90	19,92
Ni	24	25,64	20,51
Co	5	5,33	4,27
Cr	2	1,89	1,51
Al	4	1,95	1,56
Ti	2	1,75	1,40

Com o intuito de compensar possíveis perdas durante a fusão, principalmente do manganês, que é altamente reativo em altas temperaturas, massas ligeiramente superiores às requeridas foram utilizadas.

A primeira etapa do procedimento de fusão foi depositar os elementos constituintes de forma homogênea sobre o cadinho de cobre resfriado a água pertencente ao forno. Em seguida, a câmara foi devidamente fechada. A fim de purificar a atmosfera previamente à fusão, três etapas de purga com 500 mbar de Argônio seguido de vácuo até atingir pressão de 10^{-2} mbar foram empregadas.

Os elementos foram fundidos sob uma atmosfera inerte de 800 mbar de Argônio de alta pureza. Antes que o arco fosse aberto sobre os mesmos, foi fundida uma peça de zircônio, denominada “gater”, com o objetivo de capturar algum oxigênio que possivelmente tenha permanecido no ambiente mesmo após as etapas de purga, impedindo assim a ocorrência de oxidação da liga.

Para minimizar a projeção dos elementos constituintes pela aplicação do arco, baixas correntes, em torno de 60 A, foram aplicadas no começo da etapa de fusão dos elementos. A corrente foi sendo gradativamente aumentada, até atingir valores em torno de 155 A. O arco foi passado ao longo de todo o comprimento da amostra diversas vezes, promovendo assim uma maior homogeneização. Em seguida, a amostra foi virada com o auxílio de uma garra pertencente ao forno, ainda com a câmara fechada, e uma corrente em torno de 155 A foi aplicada para refundir o material. Cinco ciclos de refusão foram realizados.

4.2.2.2. Processamento termomecânico

i. Laminação

Os lingotes da liga fabricados por fusão a arco foram laminados no laminador FENN, pertencente à Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais (Se4) do Instituto Militar de Engenharia (IME). Previamente à laminação, os lingotes foram submetidos a um tratamento térmico a 800 °C por 30 minutos visando melhorar a ductilidade dos mesmos. Entre os passes de laminação, os lingotes voltaram ao forno a 800 °C por cerca de 10 minutos, com o mesmo objetivo.

Além de destinar-se a quebrar a microestrutura de fusão, a laminação também foi empregada com o intuito de reduzir a espessura dos lingotes, viabilizando assim a fabricação de corpos de prova para ensaios mecânicos e testes de interação com o hidrogênio. Dependendo da finalidade, os lingotes foram laminados sucessivamente até chegar-se a chapas de espessuras que variaram entre 1000 e 400 µm.

As chapas laminadas foram, então, encaminhadas à fabricação de corpos de prova para a realização dos testes experimentais propostos neste trabalho.

ii. Solubilização

Os corpos de prova foram submetidos a um tratamento térmico de solubilização destinado a melhorar ainda mais a homogeneização dos elementos constituintes e promover a recristalização da microestrutura encruada.

O procedimento foi realizado no forno tubular Carbolite disponível no Laboratório de Degradação de Materiais (DEMAT) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ. A fim de evitar a oxidação em altas temperaturas, o tratamento se deu sob vácuo. Os parâmetros da solubilização foram: 1000 °C por 1 hora. Por fim, o material foi resfriado no próprio forno, ainda sob vácuo.

Parte dos materiais solubilizados foi destinada à etapa de testes experimentais. A liga resultante do processo “fusão + laminação + solubilização” é um dos objetos de estudo deste trabalho e foi denominada “HEA solubilizada”.

iii. Envelhecimento

Parte dos corpos de prova solubilizados foi submetida a um tratamento térmico de envelhecimento visando promover a precipitação de fases secundárias e assim, melhorar a resistência mecânica da liga.

Tomando como base resultados relatados na literatura [53] e apresentados na revisão bibliográfica do presente trabalho, as condições do tratamento térmico foram: 650°C por 4 horas. Ao fim do tratamento, os corpos de prova foram resfriados no forno, ainda sob vácuo. O material que passou pelo processo “fusão → laminação → solubilização → envelhecimento → resfriamento no forno” foi denominado “HEA envelhecida 1”.

Apenas para a etapa de estudo de ensaios mecânicos em corpos de prova hidrogenados e não hidrogenados, alguns corpos de prova de tração, ao invés de serem resfriados no forno após o tratamento de envelhecimento, foram resfriados em água. Deste modo, dois tipos distintos de material foram obtidos. O material que passou pelo processo “fusão → laminação → solubilização → envelhecimento → resfriamento em água” foi denominado “HEA envelhecida 2”.

Para melhor compreensão do procedimento experimental adotado para a fabricação dos materiais estudados no presente trabalho, um fluxograma foi elaborado e está disponível na Figura 34.

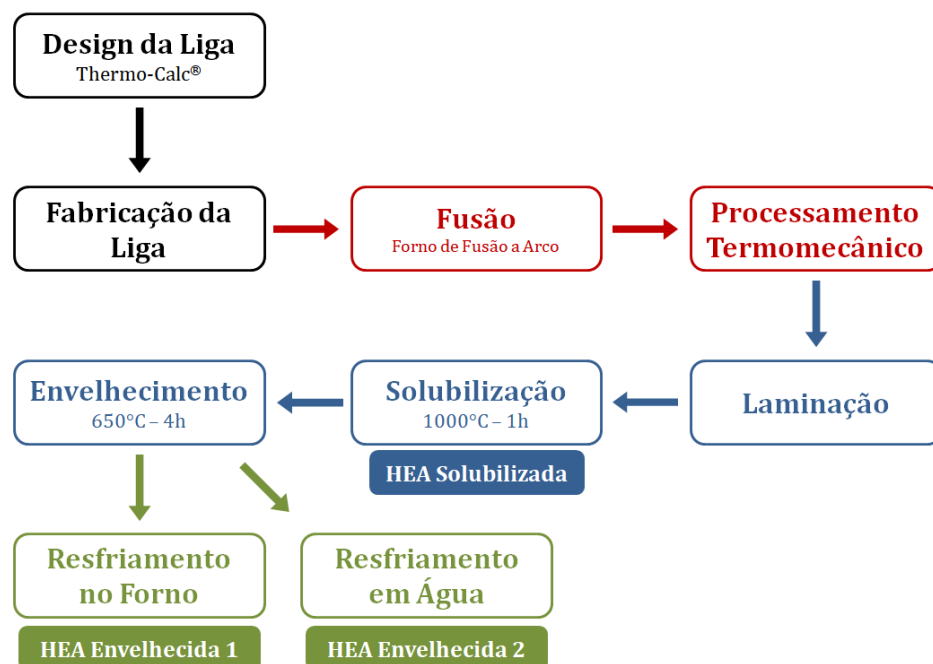


Figura 34- Procedimento experimental adotado para obtenção dos materiais a serem estudados.

4.2.3. Análise de difração de raios X (DRX)

Análises de DRX foram conduzidas com a finalidade de verificar a estrutura cristalina e presença de fases secundárias nos materiais através de seus picos de difração característicos em relação ao ângulo 2θ .

O equipamento utilizado para tal foi o Difratorômetro de Raios-X da marca Bruker, modelo D8 Discover, pertencente ao Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PropMec) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ, com radiação Cu- α ($\lambda = 0,1542$ nm). A varredura empregada foi de 20 a 100°, com passo de 0,05°.

Amostras de todas as chapas após laminação foram analisadas por DRX. O mesmo foi feito com amostras de todos os materiais após sofrerem tratamentos térmicos.

4.2.4. Caracterização microestrutural

Visando avaliar a morfologia da microestrutura da liga nos estados solubilizado e envelhecido 1, um microscópio eletrônico da varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM 6460, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica no modo de elétrons retroespehados.

Previamente à análise microestrutural, as amostras foram lixadas com uma sequência de lixas de granulometria 100 a 1200, passando, em seguida, ao polimento em panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm .

Por fim, amostras de “HEA Solubilizada” e “HEA Envelhecida 1” foram atacadas com água régia ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$; 1:3) com o objetivo de revelar os contornos de grão.

Com o intuito de revelar melhor a microestrutura, amostras de “HEA envelhecida 1” foram atacadas eletroquimicamente por uma solução de etanol e ácido perclórico (9:1) a uma temperatura de -17°C e tensão de 23 V, durante 15 segundos. O equipamento utilizado para tal procedimento foi o TenuPol-5 da marca Struers, pertencente ao Laboratório de Microscopia Multiusuário Eletrônica.

As análises foram conduzidas sob tensão de aceleração de 20 kV e ampliações variando entre 500 e 1000 vezes em diferentes pontos das amostras.

4.2.5. Estudo da interação da liga com o hidrogênio

4.2.5.1. Permeação por via gasosa

Para a realização dos ensaios de permeação de hidrogênio por via gasosa, corpos de prova circulares com 12 mm de diâmetro foram cortados por eletroerosão. Em seguida, um polimento em ambos os lados em panos com pasta de diamante de 3 μm e 1 μm foi realizado. Com a finalidade de elevar a cinética de dissociação molecular do H_2 e assim facilitar a adsorção do hidrogênio atômico durante o ensaio, além de prevenir oxidação superficial em altas temperaturas, um dos lados dos corpos de prova foi revestido com uma película de paládio. Um exemplo de corpo de prova está apresentado na Figura 35. Os mesmos apresentam espessura de 300 μm .

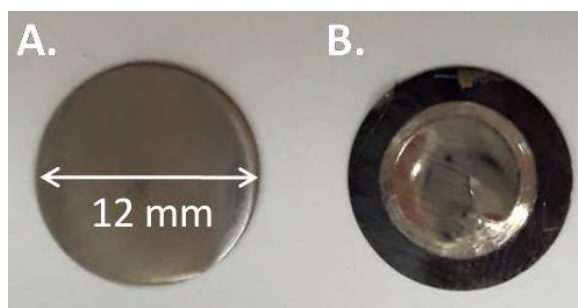


Figura 35 - Discos de 12 mm (A) antes e (B) após ensaio de permeação por via gasosa.

O aparato de testes utilizado para realização dos ensaios foi desenvolvido no Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PropMec) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ.

O corpo de prova foi posicionado no aparato de permeação e todo o sistema foi submetido a vácuo, objetivando excluir efeitos externos da medida da difusividade do hidrogênio no material. Após vácuo por tempo suficiente, o corpo de prova foi, então, pressurizado com hidrogênio gasoso no lado com deposição de paládio.

Os ensaios de permeação foram realizados com uma pressão constante de hidrogênio de 20 bar nas seguintes temperaturas: 350°C, 400°C, 450°C, 500°C e 550°C.

Além da liga desenvolvida no presente estudo ($\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$) nos estados solubilizado e envelhecido (HEA solubilizada e HEA envelhecida 1), os mesmos testes de permeação de hidrogênio por via gasosa foram realizados em corpos de prova da liga de alta entropia equiatômica $\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$ [11], bem como em corpos de prova da liga de alta entropia não equiatômica monofásica $\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Co}_6\text{Cr}_2$ [39]. Tais ligas também foram fabricadas no forno de fusão a arco

para condução de trabalhos paralelamente realizados no laboratório. A comparação dos resultados experimentais obtidos permitiu o estudo do efeito da composição química, da microestrutura e da precipitação sobre a interação do material com o hidrogênio.

4.2.5.2. Ensaios mecânicos

Visando obter os valores de tensão limite de escoamento, tensão limite de resistência à fratura e deformação de ruptura característicos da liga fabricada em diferentes condições de processamento termomecânico (HEA solubilizada, HEA envelhecida), testes de tração uniaxial foram realizados em corpos de prova como o presente na Figura 36. Os mesmos apresentavam comprimento útil de 25 mm, largura de 6 mm e espessura de 1 mm.

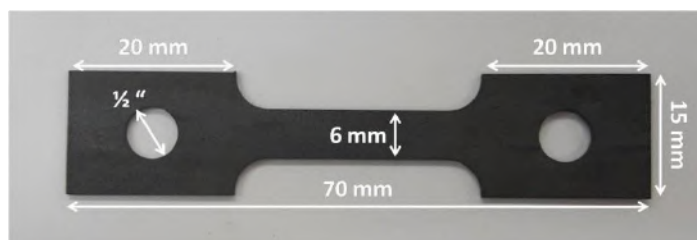


Figura 36 - Corpos de prova utilizados para os ensaios de tração uniaxial.

Para a condução dos testes, foi utilizada uma máquina de tração modelo EMIC DL 10000 presente no Laboratório de Metalurgia Física e Propriedades Mecânicas (PropMec) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM) da COPPE/UFRJ. Os ensaios foram realizados até a ruptura, com velocidade de 0,5 mm/min (taxa de deformação inicial de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) e à temperatura ambiente.

Além de medir as propriedades mecânicas dos materiais de estudo, desejou-se também, através de ensaios de tração uniaxial, avaliar a susceptibilidade à fragilização por hidrogênio dos mesmos. Para tal, corpos de prova hidrogenados foram submetidos a ensaios de tração. Tais testes foram realizados sob as mesmas condições e que os empregados nos materiais não hidrogenados.

Nessa etapa, além das ligas “HEA solubilizada” e “HEA envelhecida”, corpos de prova do tipo “HEA envelhecida 2” também foram estudados.

A hidrogenação dos corpos de prova foi realizada eletroliticamente por 7 dias em solução $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{As}_2\text{O}_3$, utilizando um contra eletrodo de platina e uma densidade de corrente de 5 mA/cm². Vale ressaltar que apenas o comprimento útil dos corpos de prova, lixado e polido, foi exposto à hidrogenação, enquanto as demais partes foram isoladas com Teflon.

4.2.5.3. Fractografias

Visando analisar as superfícies de fratura resultantes dos ensaios de tração uniaxial conduzidos nos materiais hidrogenados e não hidrogenados, análises fractográficas foram realizadas. Desse modo, foi possível avaliar se houve alteração da superfície de fratura em função da presença de hidrogênio na microestrutura.

As análises foram conduzidas nos corpos de prova rompidos, provenientes dos ensaios de tração uniaxial, utilizando o microscópio eletrônico da varredura (MEV) da marca JEOL, modelo JSM 6460, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica. Foram empregados aumentos de 100 a 10000 x em diferentes pontos para cada ampliação.

4.2.6. Diagrama esquemático da metodologia experimental

Na Figura 37 é possível visualizar, em resumo, toda a metodologia experimental seguida ao longo da realização do presente trabalho.

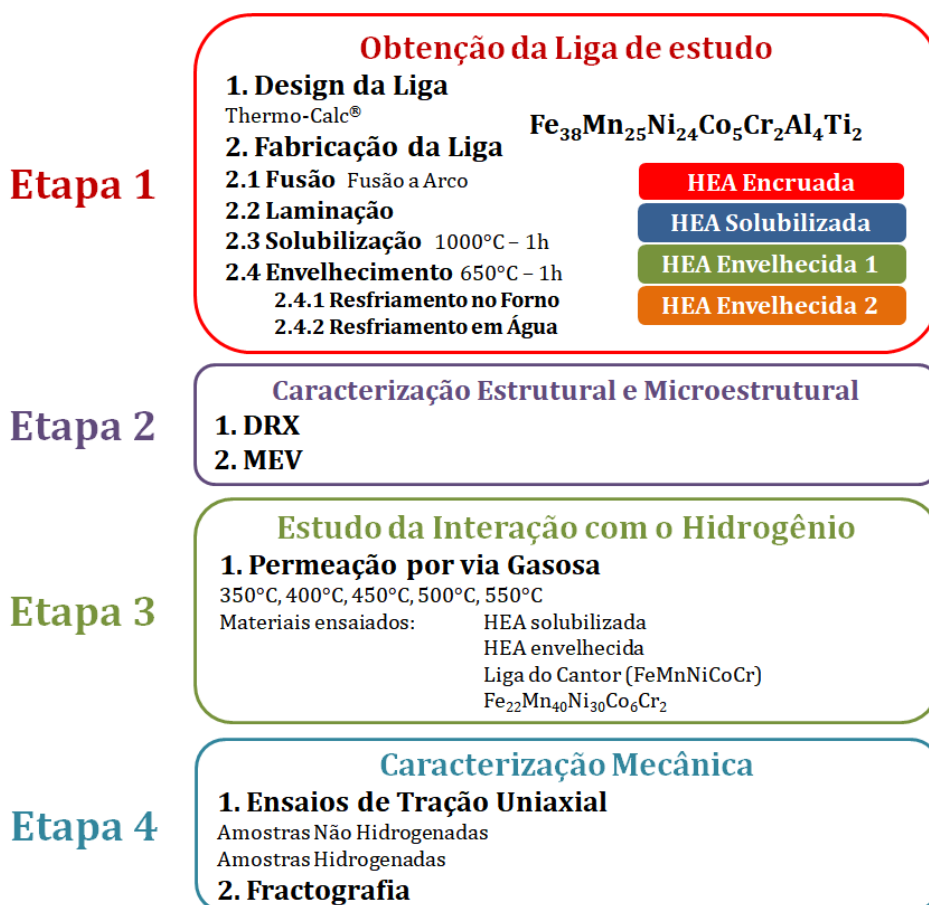


Figura 37 - Esquema da metodologia experimental adotada

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização da liga

5.1.1. Simulação computacional

Com a finalidade de realizar uma análise comparativa e testar a confiabilidade dos resultados obtidos pela simulação termodinâmica, além da simulação dos diagramas referentes à liga de estudo, duas ligas de alta entropia endurecíveis por precipitação já fabricadas experimentalmente também foram exploradas no Thermo-Calc[®] 2017b utilizando o banco de dados TCHEA1.

O diagrama de resfriamento referente à liga de alta entropia de composição $(\text{FeNiCoCr})_{93}\text{Al}_7$ [52] pode ser observado na Figura 38. No mesmo estão representadas as frações de fases presentes no material em função de temperatura, considerando um resfriamento dentro do equilíbrio.

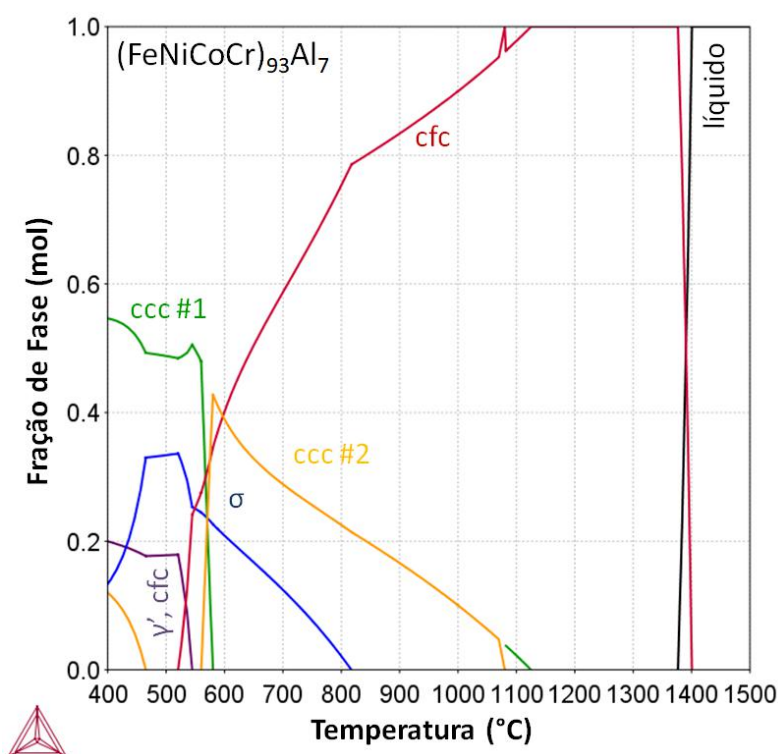


Figura 38 - Diagrama de resfriamento característico da liga $(\text{FeNiCoCr})_{93}\text{Al}_7$ [52] simulado pelo software Thermo-Calc[®].

Segundo o diagrama, a liga apresenta microestrutura solução sólida de empacotamento cfc após solidificação e, à medida que a temperatura decresce, sofre precipitação de duas fases ccc distintas, uma ordenada B2 (NiAl) e uma solução sólida desordenada, de uma fase σ (Fe-Cr) e da fase γ' (Ni_3Al).

A maioria dos resultados experimentais presentes na literatura demonstra que a liga apresenta microestrutura monofásica quando é recozida a temperaturas acima de 1100°C e resfriada em água ou ao ar [85, 86]. O fato de o material reter a microestrutura monofásica à temperatura ambiente quando resfriado rapidamente pode ser explicado pelo efeito de difusividade lenta dos múltiplos elementos constituintes, característico de ligas de alta entropia [87].

O emprego de tratamentos térmicos de envelhecimento sob temperaturas entre 500 e 800°C pode gerar a precipitação das fases γ' -L1₂ (Ni₃Al), finamente dispersa na matriz, e ccc-B2 (NiAl) localizada majoritariamente nos contornos de grão [50, 85, 86].

A não observação experimental de algumas fases previstas por simulação computacional, como é o caso da fase σ , pode ser justificada pelo emprego de métodos de caracterização microestrutural não suficientemente precisos. Desse modo, fases presentes em baixa fração volumétrica podem não ser detectadas [88]. Por outro lado, limitações dos bancos de dados atualmente existentes podem prejudicar a acurácia das simulações [7].

O diagrama de resfriamento da liga de composição (FeNiCoCr)₉₄Al₄Ti₂ [53] também foi obtido e pode ser observado na Figura 39.

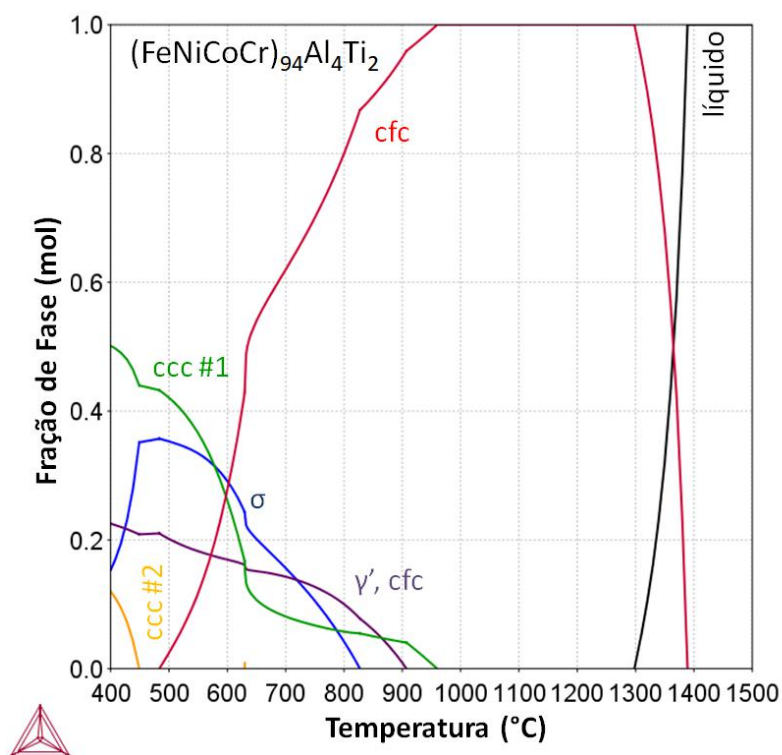


Figura 39 - Diagrama de resfriamento característico da liga (FeNiCoCr)₉₄Al₄Ti₂ [53] simulado pelo software Thermo-Calc®.

O diagrama prevê uma microestrutura monofásica com empacotamento cfc após solidificação, bem como a precipitação das fases ccc-B2 (NiAl), γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), σ (Fe-Cr) e ccc desordenada conforme ocorre resfriamento dentro do equilíbrio.

Comparando os diagramas das Figura 38 e Figura 39, pode-se observar que a adição de pequenas frações de Ti como elemento de liga aumenta a estabilidade da fase endurecedora γ' para temperaturas maiores.

Os resultados experimentais referentes à liga $(\text{FeNiCoCr})_{94}\text{Al}_4\text{Ti}_2$ mostram uma microestrutura monofásica cfc após tratamento térmico de homogeneização a 1200°C por 4 horas e ocorrência de precipitação de fases secundárias quando o material é submetido a tratamentos térmicos de envelhecimento entre 800 e 650°C . Tais fases endurecedoras tratam-se de γ' -L1₂ ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$) e Heusler-L2₁ (Ni_2AlTi). Assim como ocorre na liga $(\text{FeNiCoCr})_{93}\text{Al}_7$, a fase σ não é detectada experimentalmente [53].

O fato de a fase Heusler-L2₁ (Ni_2AlTi) não constar no diagrama de resfriamento previsto pelo Thermo-Calc[®] é uma evidência de limitações ainda existentes no banco de dados TCHEA1, porém, o mesmo ainda se mostra mais confiável na previsão de fases de ligas de alta entropia do que bases de dados construídas especialmente para ligas de níquel ou aços, por exemplo.

Após a avaliação de ligas já produzidas em estudos anteriores, a exploração da liga desenvolvida no presente estudo ($\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$) foi iniciada. Na Figura 40 estão dispostos os diagramas de resfriamento da liga de composição $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ e dessa mesma liga com adição de 4 %at de Al e 2 %at de Ti, chegando à composição $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$.

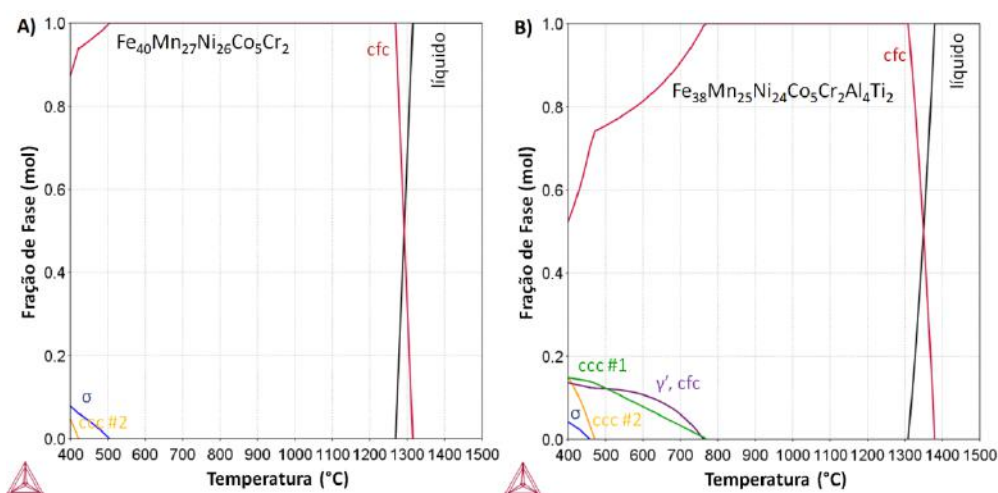


Figura 40 - Diagramas de resfriamento referentes às ligas $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ (A) e $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ (B) simulados pelo software Thermo-Calc[®].

Resultados experimentais referentes à liga $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ mostram que, após solubilização a 1200°C por 2 horas e resfriamento em água, a mesma trata-se de uma liga de alta entropia não equiatômica monofásica, com estrutura cfc e todos os elementos constituintes dispostos em uma solução sólida desordenada [41]. Ou seja, não é reportada experimentalmente a ocorrência das fases ccc e σ .

A comparação entre os diagramas A e B da Figura 40 permite a confirmação dos elementos Al e Ti como fortes formadores das fases γ' - L1_2 ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$) e ccc-B2. Além disso, ao comparar-se o diagrama da Figura 40.B com os presentes nas Figura 38 e Figura 39, é possível concluir que a adição de Mn à liga eleva a estabilidade da matriz cfc.

Além da construção dos diagramas de resfriamento acima expostos, a ferramenta de simulação computacional Thermo-Calc[®] foi empregada para o estudo do equilíbrio de fases e descrição das mesmas em função da temperatura na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$.

Na Tabela 5 está apresentada a fração das fases de equilíbrio bem como a descrição da ocupação dos sítios das mesmas na liga de estudo a 1000°C .

Tabela 5 - Fração de fases e descrição da ocupação dos sítios na liga de composição $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ a 1000°C .

Fase	Estrutura	Grupo espacial	Fração molar
cfc	L1_2	Pm3m	1
Sítio 1		Sítio 2	
Elemento	Ocupação	Elemento	Ocupação
Fe	0,381	Fe	0,377
Mn	0,247	Mn	0,260
Ni	0,234	Ni	0,257
Co	0,053	Co	0,042
Al	0,043	Al	0,032
Cr	0,022	Ti	0,017
Ti	0,021	Cr	0,016

A única fase estável detalhada para o material a 1000°C é uma fase cfc com estrutura L1_2 e composição $(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Al, Cr, Ti})_3(\text{Fe, Mn, Ni, Co, Al, Ti, Cr})$. A representação esquemática da estrutura L1_2 pode ser vista na Figura 41.A. As esferas de

cor vermelha representam o sítio 1, enquanto as esferas de cor amarela representam o sítio 2.

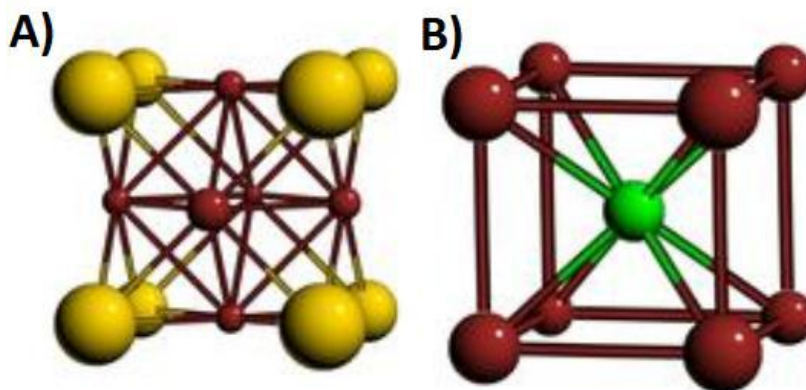


Figura 41 - Representação esquemática das estruturas cristalina L1₂ (A) e B2 (B).

A fração de ocupação tanto do sítio 1 quanto do sítio 2 da estrutura L1₂ está praticamente idêntica à porcentagem atômica dos elementos constituintes na liga, o que indica que não há ocupação preferencial de nenhum sítio por nenhum elemento. Desse modo, trata-se de uma solução sólida com os elementos dispostos de forma desordenada numa estrutura cfc.

Na Tabela 6 estão apresentadas as frações de fases estáveis, bem como a descrição da ocupação de seus sítios, na liga Fe₃₈Mn₂₅Ni₂₄Co₅Cr₂Al₄Ti₂ a 650°C. Vale lembrar que é esta a temperatura de envelhecimento a que o material foi submetido. Nesta temperatura, a liga apresenta 85,83 % da matriz cfc, 8,76 % da fase γ' e 5,41 % da fase ccc.

Tabela 6 - Fração de fases e descrição da ocupação dos sítios na liga de composição Fe₃₈Mn₂₅Ni₂₄Co₅Cr₂Al₄Ti₂ a 650°C.

Fase	Estrutura	Grupo espacial	Fração molar
cfc	L1 ₂	Pm3m	0,8583
Sítio 1		Sítio 2	
Elemento	Ocupação	Elemento	Ocupação
Fe	0,4365	Fe	0,4219
Mn	0,2519	Mn	0,3096
Ni	0,2068	Ni	0,1817
Co	0,0502	Co	0,0414
Al	0,0231	Cr	0,0178
Cr	0,0244	Al	0,0155

Ti	0,0071	Ti	0,0121
Fase	Estrutura	Grupo espacial	Fração molar
γ'	L1 ₂	Pm3m	0,0876
Sítio 1		Sítio 2	
Elemento	Ocupação	Elemento	Ocupação
Ni	0,8865	Ti	0,5970
Fe	0,0387	Al	0,3841
Mn	0,0385	Fe	0,0160
Co	0,0354	Mn	0,0024
Cr	0,0004	Cr	0,0003
Al	0,0003	Ni	0,0001
Ti	0,0001	Co	0,0064
Fase	Estrutura	Grupo espacial	Fração molar
ccc	B2	Pm3m	0,0541
Sítio 1		Sítio 2	
Elemento	Ocupação	Elemento	Ocupação
Mn	0,4619	Ni	0,7328
Al	0,4003	Co	0,2117
Fe	0,0926	Fe	0,0522
Ti	0,0375	Mn	0,0021
Cr	0,0055	Cr	0,0013
Ni	0,0022	Ti	0
Co	0	Al	0

A composição da matriz cfc a 650°C é Fe₄₄Mn₂₆Ni₂₁Co₄Cr₂Al₂Ti₁. Observa-se que houve pequena redução da porcentagem atômica dos elementos Ni, Al e Ti, os quais foram consumidos na precipitação das fases secundárias. Essa redução foi compensada pelo aumento no teor relativo de Fe.

Ao analisar a fração de ocupação dos sítios da rede L1₂ da matriz cfc, é possível constatar que a variação de composição acima comentada resulta em uma pequena redução da aleatoriedade de distribuição dos elementos na estrutura cristalina. Ou seja, há uma pequena redução do nível de desordem do sistema, com os elementos Fe, Ni, Al e Cr ocupando preferencialmente o sítio 1 e o elemento Mn ocupando preferencialmente

o sítio 2. Porém, ainda assim, esta fase pode ser considerada desordenada, já que a preferência de ocupação é bem pequena.

A fração de ocupação referente aos sítios das fases secundárias previstas demonstra que as mesmas tratam-se de fases ordenadas semelhantes às fases endurecedoras γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ e B2 – NiAl relatadas na literatura.

Na fase γ' prevista para a liga de estudo, o sítio 1, o qual está representado pelas esferas vermelhas na Figura 41.A, é ocupado majoritariamente pelo Ni, enquanto que o sítio 2, o qual está representado pelas esferas vermelhas na Figura 41.A, é ocupado preferencialmente pelos elementos Ti e Al.

Na fase ccc prevista para a liga de estudo, o sítio 1, o qual está representado pelas esferas verdes na Figura 41.B, é ocupado preferencialmente pelos elementos Mn e Al, enquanto que o sítio 2, o qual está representado pelas esferas vermelhas na Figura 41.B, é ocupado majoritariamente pelo Ni e secundariamente pelo Co.

A análise e confronto dos resultados de simulação termodinâmica acima expostos com a literatura permite assegurar o grande potencial da liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ de sofrer precipitação de fases endurecedoras por tratamento térmico de envelhecimento, esperando dessa forma otimizar suas propriedades mecânicas.

5.1.2. Análise de difração de raios X (DRX)

Na Figura 42 estão sobrepostos os difratogramas resultantes da análise DRX de amostras da liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ nos estados “encruada”, “solubilizada” e “envelhecida 1”. Nos três materiais são detectados com clareza picos característicos de uma estrutura cfc. Além dos mesmos, também são identificados picos de baixa intensidade que podem ser referentes a uma fase ccc nos três materiais e à fase σ na liga encruada.

É possível perceber que os picos de difração referentes à fase ccc são mais óbvios nas amostras tratadas termicamente do que na amostra encruada, principalmente na amostras que sofreu tratamento térmico de envelhecimento.

A comparação entre as intensidades dos picos referentes a cada fase detectada permite afirmar que se tratam de ligas majoritariamente monofásicas, o que corrobora com os resultados obtidos no Thermo-Calc[®].

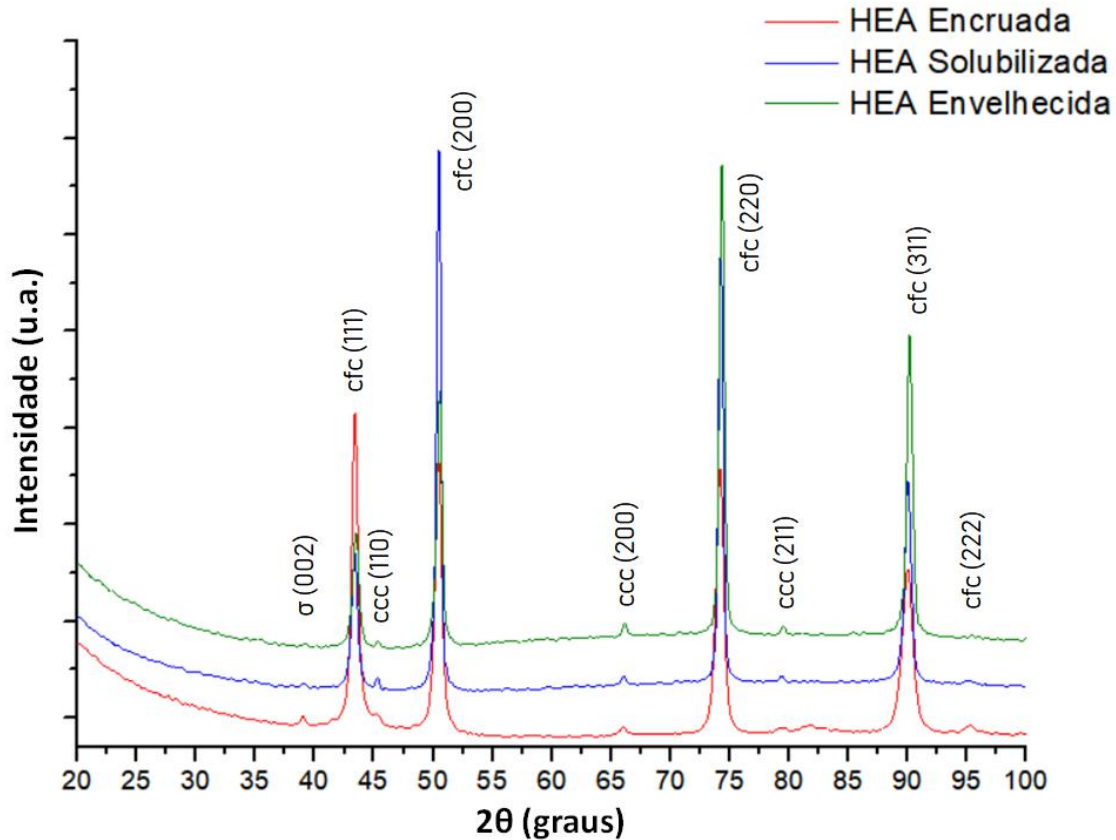


Figura 42 - Difratomogramas referentes à liga de estudo nos estados "encruada", "solubilizada" e "envelhecida 1".

O cálculo dos parâmetros de rede referentes às fases detectadas foi feito com base na Lei de Bragg (Equação 16).

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (16)$$

Onde d_{hkl} representa a distância interplanar da rede; h, k, l são os índices do plano cristalino; θ é o ângulo do pico, n é um número inteiro e λ é o comprimento da onda irradiada. Considerando λ igual a 1,542 Å e n igual a 1, chega-se à Equação 17.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (17)$$

Sendo a o valor do parâmetro de rede da fase detectada.

Na Tabela 7 estão listados os valores dos parâmetros de rede calculados para a estrutura cfc detectada na liga de estudo nos três estados.

Tabela 7 - Valores dos ângulos dos picos de difração referentes aos planos cristalinos, com os parâmetros de rede calculados pela lei de Bragg, da fase cfc presente na liga de estudo nos três estados.

HEA Encruada			a_{médio} (Å) :	3,615
2θ (graus)	h	k	l	a (Å)
43,41	1	1	1	3,611
50,42	2	0	0	3,620
74,2	2	2	0	3,615
90,06	3	1	1	3,614
HEA Solubilizada			a_{médio} (Å) :	3,615
2θ (graus)	h	k	l	a (Å)
43,37	1	1	1	3,614
50,5	2	0	0	3,615
74,22	2	2	0	3,614
90,02	3	1	1	3,616
HEA Envelhecida 1			a_{médio} (Å) :	3,610
2θ (graus)	h	k	l	a (Å)
43,45	1	1	1	3,608
50,56	2	0	0	3,611
74,32	2	2	0	3,610
90,17	3	1	1	3,611

Os parâmetros de rede calculados para a liga nos estados encruado e solubilizado são iguais, enquanto que o obtido para a liga no estado envelhecido 1 é ligeiramente menor. Essa pequena discrepância pode ser explicada por uma redução na distorção da rede cristalina promovida pela perda de elementos constituintes da matriz devido à precipitação das fases secundárias. Os valores de “a” obtidos estão entre os documentados para a rede cfc do Ni (3,52 Å) e do Fe-γ (3,66 Å) e bem próximos do documentado para o composto intermetálico Fe₅₀Mn₂₀Ni₃₀ (3,59 Å) [89].

Os valores de “a” calculados para a solução sólida cfc da liga de estudo nos três estados estão bem coerentes com os relatados na literatura para ligas de alta entropia de composição aproximada, conforme pode ser observado na Tabela 8:

Tabela 8 - Valores de a referentes à fase cfc relatados na literatura para ligas de alta entropia.

Liga	a (Å)	Ref
$(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{15})_{100-x}\text{Al}_x$ x = 0; 2; 6; 10; 14	3,61	[90]
$\text{Al}_{0,8}\text{CoCrFeNiTi}_{0,2}$	3,60	[91]
$\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$	3,60	[41]
FeMnNiCoCr	3,59	[92]
$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ encruada	3,62	Presente trabalho
$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ solubilizada	3,62	Presente trabalho
$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ envelhecida 1	3,61	Presente trabalho

Os valores dos parâmetros de rede referentes à fase ccc identificada nos picos de difração também foram calculados utilizando as Equações 16 e 17. Os resultados estão disponíveis na Tabela 9 juntamente a valores de “a” relatados na literatura para a solução sólida desordenada ccc presente em ligas de alta entropia com Al na composição química.

Tabela 9 - Valores de a referentes à fase ccc relatados na literatura para ligas de alta entropia.

Liga	a (Å)	Ref
$(\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{25}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{15})_{100-x}\text{Al}_x$ x = 0; 2; 6; 10; 14	2,88	[90]
CoFeNiMnAl	2,89	[93]
$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ solubilizada	2,87	Presente trabalho
$\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ envelhecida 1	2,87	Presente trabalho

Os valores de “a” obtidos para a fase ccc detectada nos difratogramas da liga do presente trabalho são próximos aos relatados na literatura para soluções sólidas ccc de ligas de alta entropia, porém também se assemelham aos documentados para o composto intermetálico AlNi (2,88 Å), que se trata de uma fase ccc ordenada com estrutura B2 [89].

O DRX não é o método mais indicado para identificação de precipitação da fase endurecedora γ' – $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$, principalmente por não possuir precisão suficiente para detectar precipitados nanométricos, mas também pelo fato de os picos referentes à fase

serem muito próximos aos referentes à matriz cfc, o que dificultaria sua distinção caso detectados.

Resultados experimentais indicam a detecção de precipitados γ' por microscopia eletrônica de transmissão em amostras nas quais a fase não é detectada por DRX ou microscopia eletrônica de varredura [88].

A detecção de picos referentes a uma fase ccc na liga mesmo no estado solubilizado pode ser explicada pelo fato de a mesma ter sido resfriada no forno sob vácuo após o tratamento a 1000°C, processo demorado que pode ter permitido a precipitação de pequenas frações da fase secundária.

5.1.3. Caracterização microestrutural

Na Figura 43 estão apresentadas as micrografias obtidas por MEV referentes a amostras nos estados “solubilizada” (A) e “envelhecida 1” (B) atacadas com água régia. As imagens foram feitas no modo de observação por elétrons secundários do equipamento, o qual mostra as características topográficas do material examinado.

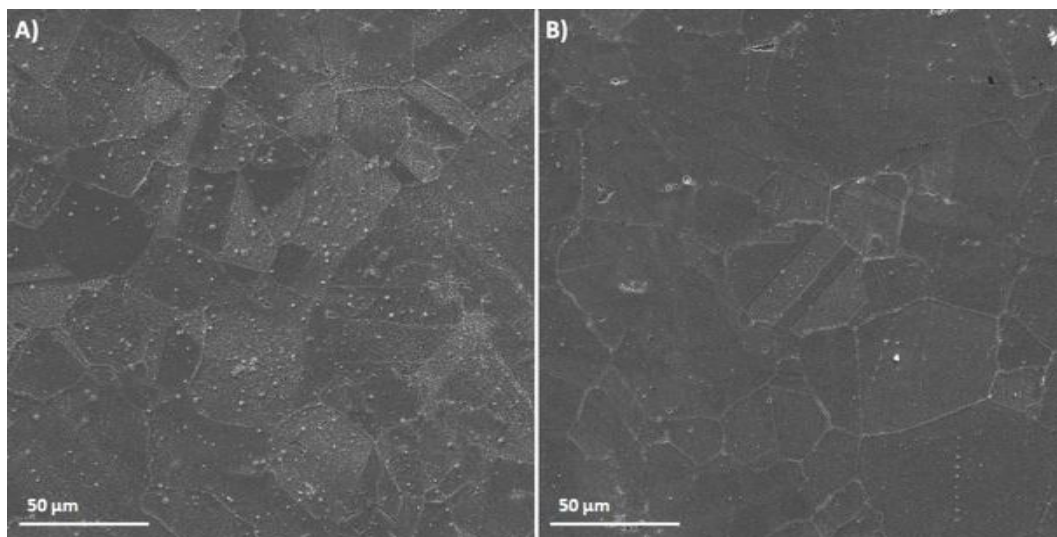


Figura 43 - Micrografias referentes à liga de estudo nos estados "solubilizado" (A) e "envelhecido 1" (B). Ataque: Água Régia.

O ataque foi capaz de revelar os contornos de grão de ambas as amostras e evidenciou ainda a presença de maclas de recozimento. São observados grãos relativamente equiaxiais com tamanho médio em torno de 30 μm na amostra no estado “solubilizado” e 40 μm na amostra no estado “envelhecido 1”.

As características observadas assemelham-se às relatadas na literatura para ligas de alta entropia com composição próxima à da Liga de Cantor ($\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$)

[6, 26 – 29], com exceção do maior tamanho de grão que é justificado pelo fato de as amostras terem sido resfriadas dentro do forno após o tratamento térmico.

Uma segunda análise MEV foi realizada, dessa vez no modo de observação por elétrons retroespalhados, o qual permite distinguir as fases presentes através de um contraste de tonalidade referente ao peso atômico dos elementos constituintes. As imagens foram feitas após ataque eletrolítico com solução de etanol e ácido perclórico (9:1). Na Figura 44 estão apresentadas micrografias referentes à liga no estado “envelhecido 1” com aumentos de 500x (A) e 1000x (B).

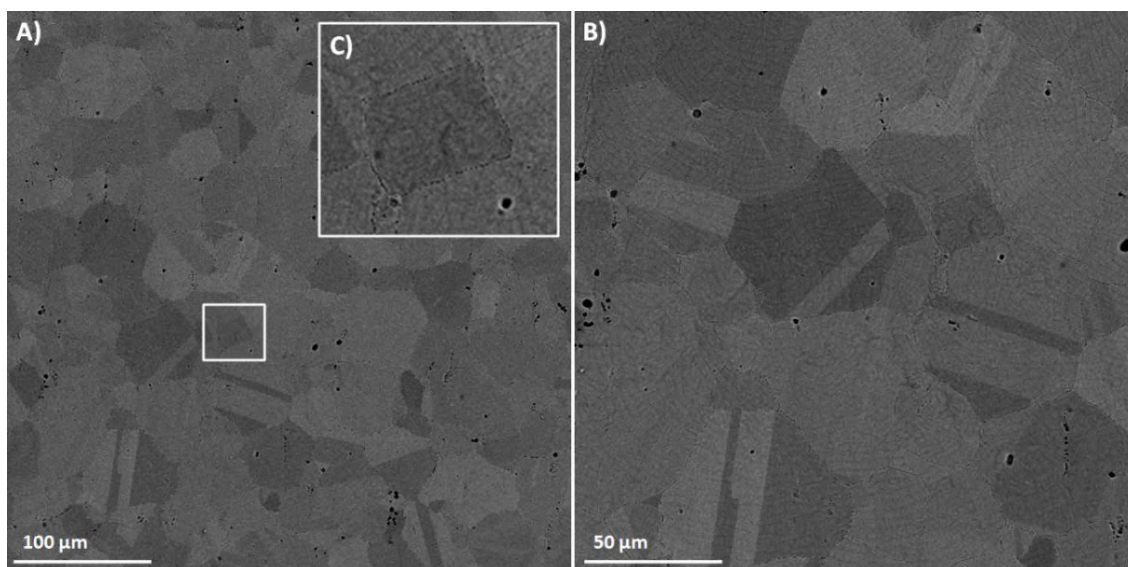


Figura 44 - Micrografias referentes a amostra da liga no estado envelhecido 1 com aumentos de 500x (A) e 1000x (B). A presença de precipitados nos contornos de grão é observada no detalhe (C). Ataque: solução de etanol e ácido perclórico (9:1).

O ataque eletrolítico com solução de etanol e ácido perclórico (9:1) proporcionou uma melhor revelação da microestrutura do material. Além dos grãos equiaxiais e maclas de recozimento já observados no ataque com água régia, foi também possível constatar a presença de inclusões distribuídas na microestrutura e de precipitação nos contornos de grão, destacada na Figura 44.C.

A ausência de um EDS acoplado ao MEV inviabilizou a obtenção da composição química das inclusões e dos precipitados detectados.

A presença de inclusões semelhantes às vistas na Figura 44 é observada na grande maioria das micrografias referentes a ligas de alta entropia com composições baseadas na liga de Cantor presente na literatura. Tais inclusões são óxidos ricos em Mn e Cr e, devido à sua baixa fração volumétrica, não é considerada influência significativa das mesmas sobre as propriedades mecânicas do material [27]. Inclusões semelhantes

também são observadas em micrografias de ligas de composição $\text{Al}_{0,3}\text{FeNiCoCrMn}_x$, $x = 0; 0,1; 0,3$, e são identificadas como Al_2O_3 [94].

A identificação de precipitação nos contornos de grãos por microscopia eletrônica de varredura é reportada na literatura para ligas de alta entropia compostas pelos elementos Fe, Mn, Ni, Co e Cr e endurecíveis por precipitação ocasionada pela adição de Al e Ti. Segundo análises de composição química, tais precipitados podem se tratar das fases ordenadas ccc-B2 (AlNi), γ' -L1₂ ($\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$), Heusler-L2₁ (Ni_2AlTi) e η -D0₂₄ (Ni_3Ti) [52, 95, 96].

Levando em consideração os resultados de simulação computacional, bem como os espectros de DRX, anteriormente apresentados no presente trabalho, pode-se supor que os precipitados observados nos contornos de grão da liga de estudo sejam da fase ordenada ccc-B2. Tal precipitação nos contornos foi detectada tanto na liga no estado “solubilizado” quanto no estado “envelhecido 1”, porém com menor ocorrência na liga no estado “solubilizado”.

Vale ressaltar que a fase B2 (AlNi) não é reportada como uma fase endurecedora, porém pode promover um ganho indireto de resistência mecânica já que retarda o crescimento de grão na microestrutura [88].

O tamanho médio dos precipitados de γ' distribuídos homogeneamente na matriz cfc de ligas de alta entropia endurecíveis por precipitação varia entre 10 e 70 nm. Desse modo, é impossível detectá-los pelos aumentos alcançados por microscopia eletrônica da varredura. Técnicas de caracterização mais precisas como a microscopia eletrônica de transmissão são indicadas para tal [88].

5.1.4. Propriedades mecânicas

Com a finalidade de assegurar que o tratamento térmico de envelhecimento empregado foi eficaz no ganho de resistência mecânica e, indiretamente, garantir a precipitação da fase γ' não detectada por DRX e MEV, foram realizados ensaios de tração uniaxial em corpos de prova da liga nos estados “solubilizado” e “envelhecido 1”. As curvas tensão x deformação resultantes dos ensaios estão disponíveis na Figura 45.

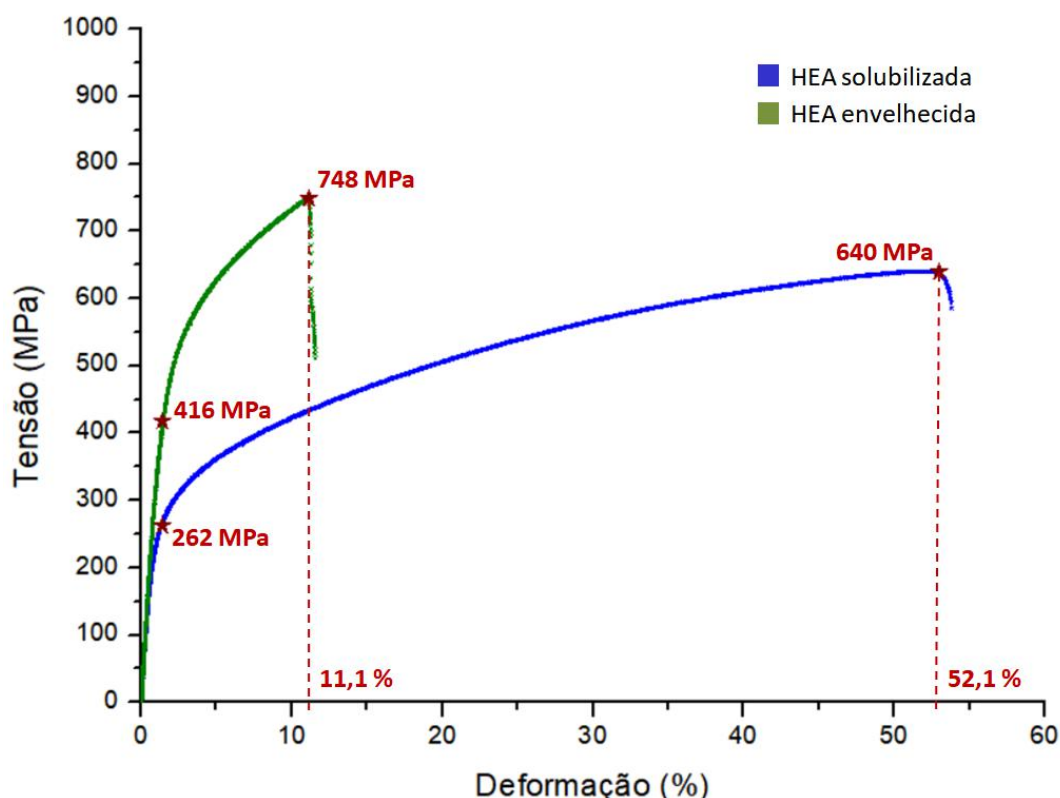


Figura 45 - Curvas tensão x deformação resultantes de ensaios de tração uniaxial empregados em corpos de prova da liga de estudo nos estados "solubilizada" e "envelhecida 1" com taxa de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A partir da análise das curvas foi possível chegar aos valores de 262 MPa e 416 MPa de tensão limite de escoamento para a liga nos estados “solubilizado” e “envelhecido 1”, respectivamente, o que significa um aumento relativo de 58,8 % em decorrência do envelhecimento. Os valores de limite de resistência à tração obtidos foram de 640 MPa e 748 MPa para as ligas nos estados “solubilizado” e “envelhecido 1”, respectivamente. Esse ganho de resistência mecânica foi acompanhado por perda de ductilidade, com o alongamento caindo de 52,1 % na liga no estado “solubilizado” para 11,1 % na liga no estado “envelhecido 1”.

A melhoria nas propriedades de resistência mecânica da liga promovida pelo tratamento térmico de envelhecimento realizado a 650 °C por 4 horas é um forte indício de precipitação da fase endurecedora γ' na matriz cfc da liga.

Levando em consideração a composição química e as características microestruturais da liga de estudo, tanto no estado solubilizado quanto no estado envelhecido, pode-se dizer que ambos os materiais apresentam desempenho em tração satisfatório.

A título de comparação, valores de tensão limite de escoamento (LE), limite de resistência à tração (UTS) e alongamento (Al.) referentes a diferentes composições de ligas de alta entropia exploradas experimentalmente e diferentes ligas metálicas comerciais foram extraídos da literatura e encontram-se disponíveis na Tabela 10.

Ao confrontarem-se as propriedades de tração obtidas para a liga de estudo no estado solubilizado (HEA Solubilizada) com as referentes à liga de alta entropia não equiatômica $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{27}\text{Ni}_{26}\text{Co}_5\text{Cr}_2$, observa-se um significativo ganho de resistência mecânica acompanhado de pequena redução de ductilidade. Tal diferença pode ser atribuída à presença de Al e Ti na rede cristalina da solução sólida cfc da liga de estudo, o que potencializa o efeito de endurecimento por solução sólida.

As ligas de alta entropia de composição $\text{Fe}_{42}\text{Ni}_{12}\text{Mn}_{36}\text{Al}_8\text{Ti}_2$, $(\text{FeNi})_{75}\text{Cr}_{15}\text{Mn}_{10}$, $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$, $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ e $(\text{FeNiCoCr})_{94}\text{Al}_4\text{Ti}_2$, listadas na Tabela 10, apresentam microestrutura monofásica cfc no estado solubilizado e são endurecíveis por precipitação, características análogas às da liga de estudo. A comparação entre os valores de propriedades de tração listados para as mesmas evidencia seu comportamento mecânico semelhante mesmo com variações de composição química.

Algumas discrepâncias podem ser justificadas por pequenas diferenças microestruturais: a liga $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNi}$ apresenta menor limite de escoamento por possuir grãos mais grosseiros quando comparado às demais; enquanto que a liga $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrFeNi}$ apresenta performance ligeiramente superior devido à precipitação de uma pequena porcentagem, em torno de 4 %, da fase B2 na microestrutura mesmo no estado solubilizado.

Tabela 10 - Propriedades mecânicas de tração referentes a diferentes ligas metálicas experimentais e comerciais.

Liga	Composição							LE	UTS	Al.	Referência
	Fe	Mn	Ni	Co	Cr	Al	Ti	MPa	MPa	%	
HEA Solubilizada	38	25	24	5	2	4	2	262	640	52,1	Presente trabalho
HEA Envelhecida 1	38	25	24	5	2	4	2	416	748	11,1	
Fe ₄₀ Mn ₂₇ Ni ₂₆ Co ₅ Cr ₂	40	27	26	5	2			95	375	58	[41]
Fe ₄₂ Ni ₁₂ Mn ₃₆ Al ₈ Ti ₂	42	36	12			8	2	200	420	41	[8]
Fe ₄₂ Ni ₁₂ Mn ₃₆ Al ₈ Ti ₂ - env	42	36	12			8	2	509	850	19	
(FeNi) ₇₅ Cr ₁₅ Mn ₁₀	37,5	10	37,5		15			186	484	55	[95]
(FeNi) ₆₇ Cr ₁₅ Mn ₁₀ Al ₅ Ti ₃	33,5	10	33,5		15	5	3	607	1071	35	
Al _{0,3} CoCrFeNi - sol	23,2		23,2	23,2	23,2	7		159	410	65	[52]
Al _{0,3} CoCrFeNi - env	23,2		23,2	23,2	23,2	7		215	520	43	
Al _{0,5} CoCrFeNi - sol	22,2		22,2	22,2	22,2	11,2		334	709	43	[97]
Al _{0,5} CoCrFeNi - env	22,2		22,2	22,2	22,2	11,2		707	1143	21,5	
(FeNiCoCr) ₉₄ Al ₄ Ti ₂	23,5		23,5	23,5	23,5	4	2	250	400	63	[53]
(FeNiCoCr) ₉₄ Al ₄ Ti ₂ - env	23,5		23,5	23,5	23,5	4	2	1005	1273	17	
Aço Inox Austenítico 304	66 - 74	< 2	8 - 10,5		18 - 20			215	505	70	[98]
Aço Inox Austenítico 201	67 - 75	5,5 - 7,5	3,5 - 5,5		16 - 18			379	758	52	[99]
Aço Inox Duplex 2205	Bal.	< 2	4,5 - 6,5		21 - 23			448	621	25	[100]
Aço Inox 660	Bal.	< 2	24 - 27		13 - 16	< 0,35	1,9 - 2,3	590	900	15	[101]
Inconel 718	17	< 0,35	50 - 55	< 1	17 - 21	0,2 - 0,8	0,6 - 1,1	1100	1375	25	[102]
Aço Fe-Mn-Al	Bal.	27,2				11,5		800	926	50,2	[103]

Significativo ganho de resistência mecânica ocasionado pela precipitação da fase γ' na microestrutura cfc, acompanhada de precipitação da fase B2 próximo aos contornos de grão, é evidente em todas as ligas de alta entropia listadas.

Vale ressaltar que os parâmetros empregados no tratamento térmico de envelhecimento, como temperatura, tempo e modo de resfriamento, têm efeito preponderante sobre a morfologia e distribuição das fases endurecedoras na matriz, e consequentemente, sobre a propriedades mecânicas do material. Além da precipitação, o tamanho de grão da liga também influencia fortemente sobre suas propriedades. Desse modo, ajustes podem ser feitos sobre a rota de fabricação visando melhorar as propriedades mecânicas da liga de estudo no estado envelhecido.

As propriedades mecânicas obtidas experimentalmente para a liga de estudo no estado solubilizado são comparáveis às de aços inoxidáveis austeníticos, como o 304 e o 201, os quais apresentam microestrutura monofásica cfc, diferindo apenas na composição química. Tais ligas são empregadas largamente em aplicações que requerem elevada resistência à corrosão e à fragilização pelo hidrogênio.

A liga de estudo no estado envelhecido apresentou limite de escoamento próximo ao de aços inoxidáveis duplex, como o 2205, limite de resistência à tração superior e ductilidade inferior. De modo geral, pode-se dizer que o comportamento é comparável. Esses aços apresentam microestrutura mista ferrita / austenita e resistência mecânica superior à de aços inoxidáveis austeníticos. Sua resistência à fragilização pelo hidrogênio é satisfatória, permitindo que sejam aplicados em ambientes severos.

Na lista presente na Tabela 10 constam ainda valores referentes ao aço inoxidável 660 e ao inconel 718, os quais apresentam microestrutura austenítica e são endurecidos pela precipitação de fases coerentes como a γ' , e a um aço duplex de baixa densidade Fe-Mn-Al, o qual apresenta matriz austenítica e precipitação de ilhas de ferrita. As ligas acima mencionadas são superiores à liga de estudo em termos de propriedades mecânicas e são largamente empregadas em aplicações estruturais. Apesar do excelente desempenho mecânico, a aplicação das mesmas envolve algumas limitações como o elevado custo de fabricação devido ao alto teor de elementos constituintes caros como o Ni e a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio.

Em suma, a caracterização mecânica da liga de estudo através de ensaios de tração uniaxial permitiu obter evidência da precipitação da fase endurecedora γ' finamente dispersa na matriz, a qual não foi detectada por MEV e por DRX, porém foi prevista por simulações termodinâmicas no software Thermo-Calc[®]. Adicionalmente,

foi possível estabelecer comparações dos resultados obtidos com os valores referentes a ligas metálicas comerciais que são atualmente aplicadas em meios severos.

5.2. Interação da liga com o hidrogênio

5.2.1. Permeação por via gasosa

Ensaio de permeação de hidrogênio por via gasosa foram realizados sob diferentes temperaturas em amostras das ligas de alta entropia $\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$, $\text{Fe}_{22}\text{Mn}_{40}\text{Ni}_{30}\text{Co}_5\text{Cr}_2$ e $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$, sendo a última nos estados solubilizado e envelhecido 1.

A Figura 46 mostra a curvas de permeação do hidrogênio (fluxo x tempo) referentes à amostra da liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado solubilizado na faixa de temperaturas $350^\circ\text{C} - 550^\circ\text{C}$, usando uma pressão de gás hidrogênio igual a 20 bar.

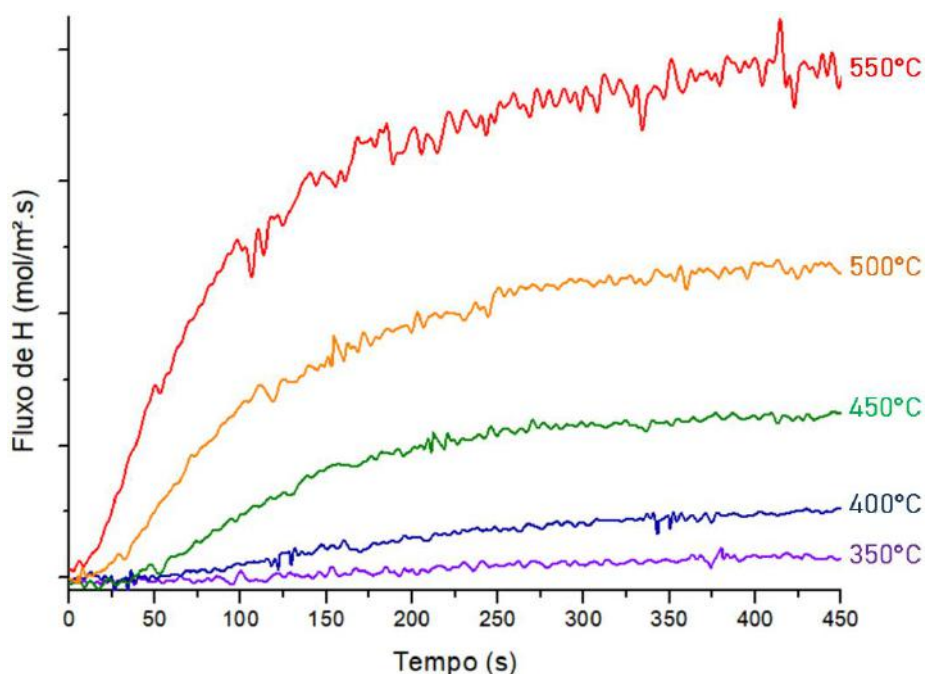


Figura 46 - Curvas de permeação de hidrogênio, sob diferentes temperaturas, referentes à liga no estado "solubilizado". Pressão de 20 bar.

Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 46 é observado em todas as ligas testadas. Como a permeabilidade do hidrogênio é termicamente ativada, um maior fluxo de hidrogênio é detectado quando o ensaio é feito em maiores temperaturas. Além disso, o estado estacionário é atingido em um menor intervalo de tempo.

Os valores de difusividade aparente do hidrogênio nas ligas em cada temperatura foram calculados a partir das curvas de fluxo de hidrogênio e estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 - Valores de difusividade do hidrogênio calculados à partir de t_b para as ligas de alta entropia sob diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	D_{aparente} (m ² /s)			
	HEA solubilizada	HEA envelhecida 1	CoCrFeMnNi	Fe ₂₂ Mn ₄₀ Ni ₃₀ Co ₅ Cr ₂
300	-	-	-	4,83E-11
350	3,98E-11	3,32E-11	-	6,58E-11
400	5,63E-11	8,83E-11	5,12E-11	1,54E-10
450	9,53E-11	1,15E-10	6,43E-11	1,81E-10
500	1,73E-10	1,75E-10	1,02E-10	2,27E-10
550	3,03E-10	2,68E-10	2,98E-10	-

Comparando os valores calculados para uma mesma temperatura, pode-se afirmar que as difusividades aparentes do hidrogênio na liga Fe₃₈Mn₂₅Ni₂₄Co₅Cr₂Al₄Ti₂, nos estados solubilizado e envelhecido, são muito próximas. Desse modo, conclui-se que as mudanças microestruturais promovidas pelo envelhecimento não afetam significativamente o comportamento de difusão aparente do hidrogênio no material.

Por outro lado, os valores de difusividade aparente calculados para a liga FeMnNiCoCr são menores e, para a liga Fe₂₂Mn₄₀Ni₃₀Co₅Cr₂, maiores. Ou seja, o hidrogênio se difunde mais lentamente na microestrutura da liga de alta entropia equiatômica e mais rapidamente na microestrutura da liga de alta entropia monofásica não equiatômica Fe₂₂Mn₄₀Ni₃₀Co₅Cr₂.

A relação entre o coeficiente de difusão do hidrogênio na rede cristalina de um material (D) e a temperatura (T) pode ser descrita por uma equação do tipo Arrhenius:

$$D = D_0 \times e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \quad (18)$$

Onde D_0 é o fator pré-exponencial, E é a energia de ativação para a difusão na rede cristalina do material e R é a constante dos gases.

A partir da Equação 18, é possível estabelecer uma relação linear entre $\ln(D)$ e o inverso da temperatura ($1/T$):

$$\ln D = \ln D_0 + (-E/R)(1/T) \quad (19)$$

Um ajuste linear da reta referente ao gráfico $\ln D \times 1/T$ fornece os valores da constante pré-exponencial (D_0) e da energia de ativação para a difusão (E). Além disso, o valor da difusividade à temperatura ambiente pode ser extrapolado, uma vez que mudanças na microestrutura das ligas não são esperadas nessa faixa de temperaturas e, portanto, o comportamento linear é bem ajustado.

As retas $\ln D \times 1/T$ referentes às ligas estudadas no presente estudo, juntamente aos dados referentes a um aço inoxidável austenítico 304 extraídos da literatura a título de comparação [66] são mostradas na Figura 47.

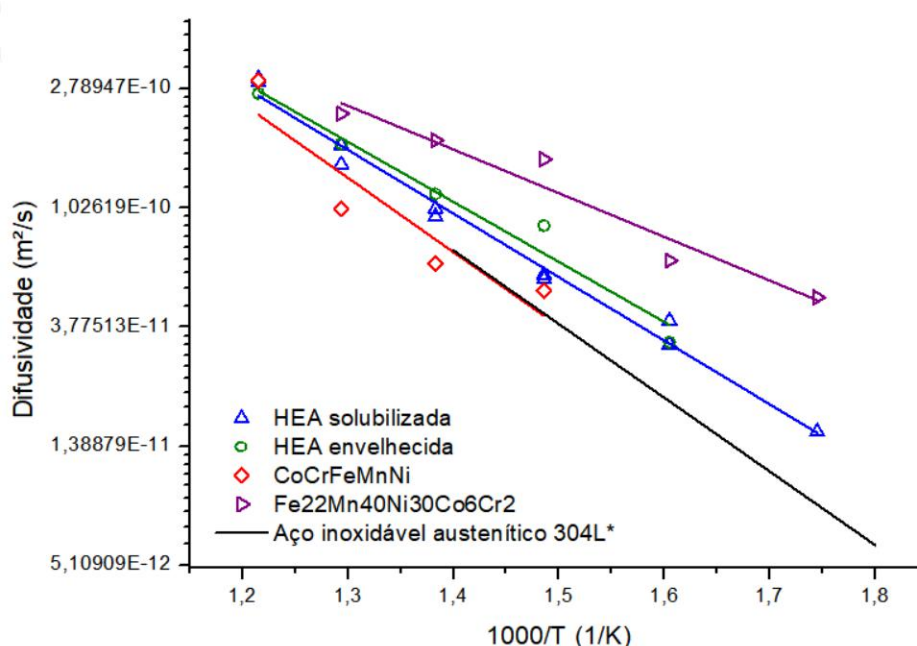


Figura 47 - Valores de difusividade aparente em função do inverso da temperatura, calculados para diferentes ligas de alta entropia estudadas, juntamente aos mesmos dados referentes a um aço inoxidável austenítico [66].

Os dados calculados a partir do ajuste linear das retas referentes às ligas de estudo, juntamente a valores característicos de outras ligas metálicas cfc presentes na literatura, são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 – Valores calculados da constante pré-exponencial (D_0), energia de ativação para a difusão (E) e difusividade à temperatura ambiente (D_{Tamb}) referentes às ligas exploradas no presente estudo juntamente aos mesmos dados presentes na literatura a respeito de ligas metálicas comerciais.

Liga	D_0 (m^2/s)	E (kJ/mol)	D_{Tamb} (m^2/s)	Referência
Fe ₃₈ Mn ₂₅ Ni ₂₄ Co ₅ Cr ₂ Al ₄ Ti ₂ solubilizada	1,71E-07	44,36	2,87E-15	Presente trabalho
Fe ₃₈ Mn ₂₅ Ni ₂₄ Co ₅ Cr ₂ Al ₄ Ti ₂ envelhecida 1	1,24E-07	41,87	5,69E-15	
Fe ₂₂ Mn ₄₀ Ni ₃₀ Co ₆ Cr ₂	2,83E-08	30,47	1,29E-13	
FeMnNiCoCr	4,30E-07	51,74	3,66E-16	
Aços Inox Austenítico	6,60E-07	54,00	2,26E-16	[66]
Níquel Puro	7,50E-07	39,23	9,96E-14	[104]
Inconel 718	4,06E-07	48,63	1,21E-15	[104]

O hidrogênio apresenta baixa difusividade e elevada solubilidade em aços austeníticos, os quais, assim como as ligas de alta entropia exploradas no presente estudo, apresentam estrutura cúbica de faces centradas [64]. Sendo assim, os baixos valores de difusividade à temperatura ambiente ($D_{T_{amb}}$) aqui calculados estão coerentes com o esperado e são comparáveis aos observados em outras ligas metálicas cfc.

As características estruturais das ligas metálicas têm forte influência sobre a difusividade do hidrogênio nas mesmas, uma vez que o átomo se difunde no material por saltos sucessivos através dos sítios intersticiais da rede cristalina e pode sofrer efeitos de sítios aprisionadores [55].

Como já mencionado, ligas de alta entropia apresentam uma série de particularidades em sua estrutura cristalina. Nas ligas exploradas experimentalmente no presente trabalho, os elementos constituintes ocupam de forma randômica os sítios de uma rede cristalina cúbica de faces centradas. Tal aleatoriedade característica acarreta em distorções severas da rede cristalina [17].

Ao difundir-se ao longo da rede cristalina de uma liga de alta entropia, o hidrogênio encontra sítios intersticiais severamente distorcidos, com vizinhanças aleatórias e forte acúmulo de tensão residual. Desse modo, supõe-se a ocorrência de flutuações de energia potencial no caminho difusional do átomo na rede desordenada.

As suposições acima apresentadas podem ser usadas para entender as diferenças relativas entre os valores de difusividade aparente à temperatura ambiente calculados para as ligas de alta entropia estudadas.

A liga FeMnNiCoCr, que possui menor difusividade em relação às demais, é a que apresenta rede cristalina mais desordenada devido à proporção equiatômica. Desse modo, maiores flutuações de energia potencial ao longo do caminho difusional do hidrogênio são esperadas.

A redução expressiva no teor dos elementos Co e Cr, compensada pelo aumento no teor dos elementos Fe, Ni e Mn, resultando na liga $Fe_{22}Mn_{40}Ni_{30}Co_5Cr_2$, reduz as flutuações de energia acima citadas. Além disso, o Cr é reportado como um elemento com forte energia de ligação com o H, influenciando fortemente na solubilidade do último na rede cristalina [36]. Tais afirmativas corroboram com a maior difusividade calculada para a liga $Fe_{22}Mn_{40}Ni_{30}Co_5Cr_2$.

A adição dos elementos Al e Ti a uma liga de alta entropia não equiatômica monofásica, resultando na composição $Fe_{38}Mn_{25}Ni_{24}Co_5Cr_2Al_4Ti_2$, gera rede cristalina ocupada aleatoriamente por sete elementos distintos, alguns em maiores e outros em

menores proporções. Desse modo, o conceito de flutuações de energia potencial ao longo do caminho difusional do hidrogênio também pode ser aplicado às mesmas.

Analogamente ao que é observado na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$, a difusividade aparente do hidrogênio na microestrutura do Inconel 718 é pouco afetada pela precipitação das fases γ' e γ'' na matriz austenítica na faixa de temperaturas entre 150 e 500°C [105, 106]. O mesmo foi observado em ensaios de permeação gasosa realizados em amostras do Inconel 725, nos estados solubilizado e envelhecido, na faixa de temperaturas 300°C – 550°C [107]. Isso ocorre pelo fato de tais fases não atuarem como fortes sítios aprisionadores na liga. Além disso, a precipitação ocorre com maior intensidade na interior do grão, enquanto que a difusão em ligas de níquel é acentuada nos através dos contornos.

Para melhor entender a interação do hidrogênio com a liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ nos estados solubilizado e envelhecido 1, suas curvas de permeação de hidrogênio sob diferentes temperaturas foram analisadas separadamente.

A evolução temporal do fluxo de permeação do hidrogênio ao longo da rede cristalina de ligas metálicas pode ser descrita a partir de soluções analíticas provenientes da aplicação de condições de contorno às Leis de Fick. Empregando o método de separação de variáveis, chega-se à Equação 20:

$$J_t = J_\infty \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{\left(\frac{-n^2 \pi^2 D t}{s^2} \right)} \right] \quad (20)$$

Onde J_∞ representa o fluxo de hidrogênio no estado estacionário, D o coeficiente de difusão do hidrogênio no material, s a espessura da membrana metálica permeada e t o tempo.

A curva representativa da Equação 20, do fluxo pelo tempo, apresenta característica sigmoidal.

Os valores de J_∞ , D e s característicos de cada teste de permeação realizado foram aplicados à Equação 20, utilizando n igual 3. As curvas teóricas geradas, juntamente às curvas experimentais, referentes à liga de estudo no estado solubilizado podem ser vistas na Figura 48.

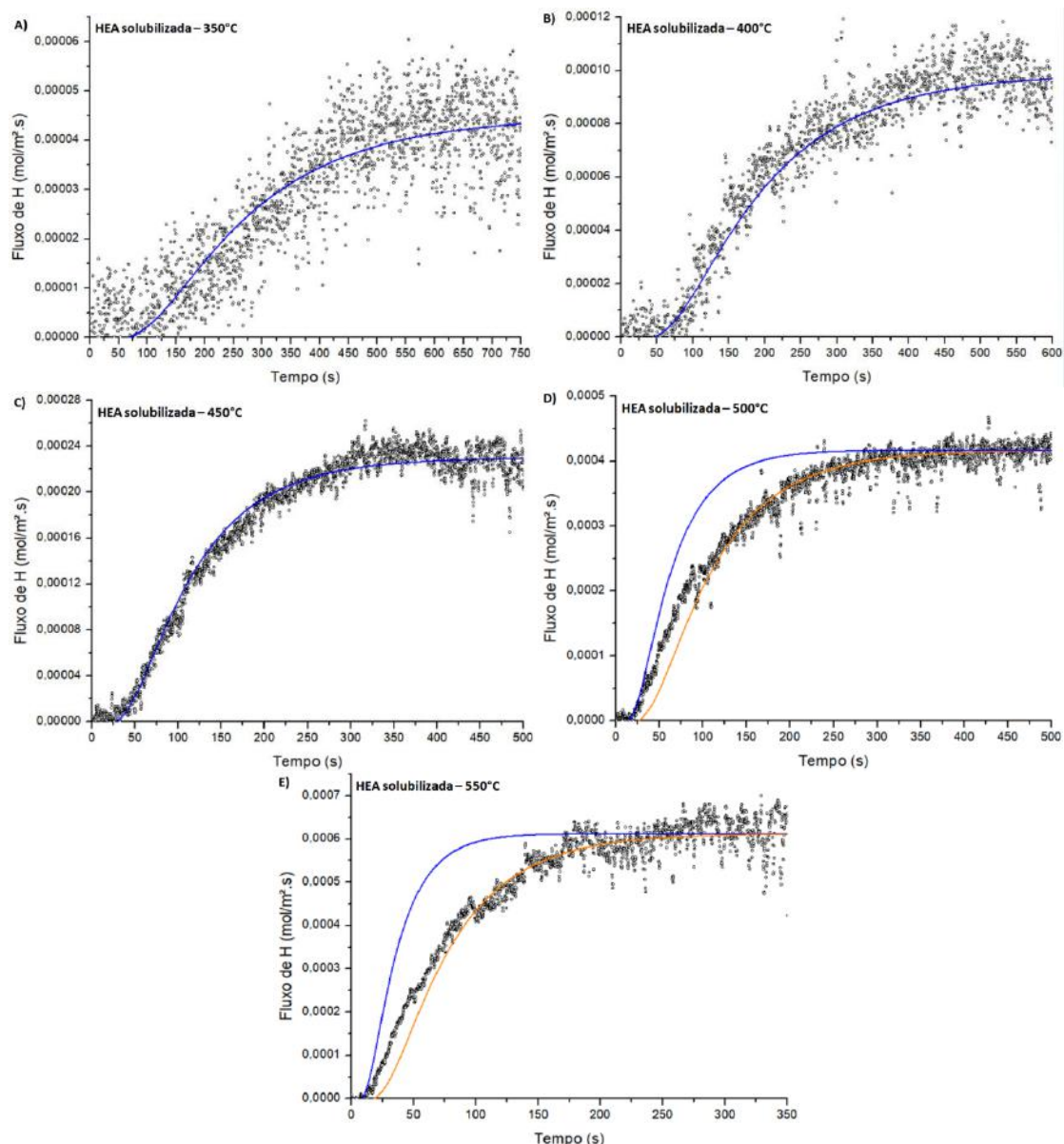


Figura 48 - Curvas experimentais de permeação de hidrogênio (pontos pretos) referentes à liga no estado solubilizado sob diferentes temperaturas. Curvas de permeação teóricas, calculadas com base na lei de Fick, para os valores de difusividade calculados através de t_b . Em laranja estão dispostas as curvas que melhor se enquadram às curvas experimentais em altas temperaturas.

No intervalo de temperaturas entre 350°C e 450°C, a curva experimental se comporta analogamente à curva teórica. Por outro lado, sob temperaturas mais altas, um significativo desvio do comportamento teórico é observado.

Na Figura 48, em laranja, estão dispostas curvas teóricas de permeação de hidrogênio, também baseadas na Equação 20, que melhor se enquadram às curvas experimentais referentes aos ensaios realizados sob 500°C e 550°C. Tais curvas foram

obtidas utilizando valores de difusividade inferiores às difusividades aparentes anteriormente calculadas.

O mesmo procedimento acima descrito foi adotado nos gráficos de permeação de hidrogênio referentes à liga de estudo no estado envelhecido 1 em diferentes temperaturas. As curvas teóricas obtidas, juntamente às curvas experimentais, estão dispostas na Figura 49.

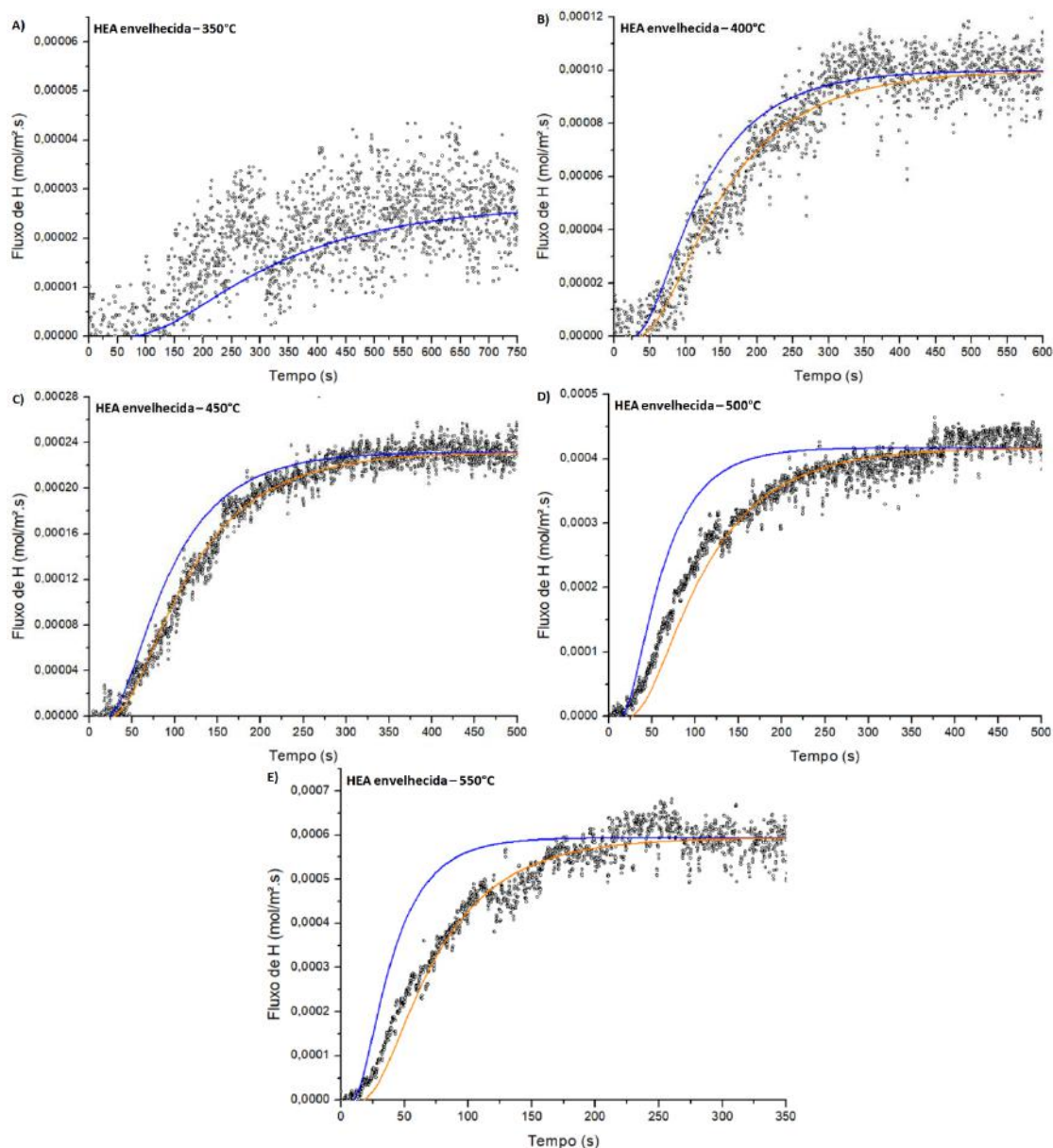


Figura 49 - Curvas experimentais de permeação de hidrogênio (pontos pretos) referentes à liga no estado envelhecido 1 sob diferentes temperaturas. Em azul estão as curvas de permeação teóricas, calculadas com base na lei de Fick, para os valores de difusividade calculados através de tb. Em rosa encontra-se destacado o efeito de curto-circuito observado em altas temperaturas. Em laranja estão dispostas a curvas que melhor se enquadram às curvas experimentais em altas temperaturas.

A comparação entre as curvas permite detectar um desvio do comportamento teórico nas curvas experimentais referentes à liga de estudo no estado envelhecido 1 a partir de 400°C. Analogamente ao que foi feito nos gráficos referentes à liga no estado solubilizado, curvas teóricas de permeação de hidrogênio, também baseadas na Equação 20, que melhor se enquadram às curvas experimentais, foram calculadas e estão representadas em laranja na Figura 49. Tais curvas foram obtidas utilizando valores de difusividade inferiores às difusividades aparentemente calculadas.

Na Tabela 13 estão demonstrados os valores de difusividade aplicados à Equação 20 para gerar curvas teóricas que melhor se enquadram às curvas experimentais de permeação de hidrogênio sob temperaturas mais elevadas.

Tabela 13 - Valores de difusividade utilizados para calcular curvas teóricas que melhor representam o comportamento experimental das ligas de estudo.

Temperatura (°C)	D_{ajuste} - HEA solubilizada (m²/s)	D_{ajuste} - HEA envelhecida 1 (m²/s)
400	-	7,00E-11
450	-	9,20E-11
500	1,00E-10	9,80E-11
550	1,42E-10	1,45E-10

É importante ressaltar que o emprego das Leis de Fick para descrever a difusão do hidrogênio em ligas metálicas pressupõe que o transporte do mesmo na microestrutura do material seja governado unicamente pela difusão através dos sítios intersticiais da rede cristalina. Desse modo, quando a curva experimental apresenta algum desvio do comportamento sigmoidal descrito pela Equação 20, sugere-se que características estruturais do material estejam afetando o caminho difusional do átomo.

Conhecer detalhadamente a microestrutura e estrutura cristalina da liga metálica é crucial para a compreensão da interação do hidrogênio com a mesma. O presente trabalho é o primeiro estudo experimental realizado acerca da liga de alta entropia de composição Fe₃₈Mn₂₅Ni₂₄Co₅Cr₂Al₄Ti₂, desse modo, ainda há muito a ser elucidado no que diz respeito às suas características.

A comparação entre as curvas de permeação experimentais e teóricas referentes à liga de estudo no estado solubilizado entre 350°C e 450°C sugere que o hidrogênio apresenta um comportamento de difusão em conformidade com a lei de Fick no material nessa faixa de temperaturas. O mesmo pode ser dito a respeito da liga de estudo no estado envelhecido 1 na temperatura de 350°C.

A influência dos contornos de grão sobre a difusividade do hidrogênio em estruturas cfc, como a do níquel e de aços inoxidáveis austeníticos, é vastamente explorada na literatura. É reportado que tais defeitos podem atuar como caminhos preferenciais para a difusão do hidrogênio, acarretando em um efeito de curto circuito. Por outro lado, as discordâncias e lacunas existentes na vizinhança dos mesmos são capazes de aprisionar o hidrogênio, podendo atrasar seu caminho difusional [108].

Resultados experimentais sugerem que o efeito de aprisionamento do hidrogênio gerado pelas discordâncias e lacunas intrinsecamente presentes no entorno de contornos de grão de metais cfc seja mais pronunciado em baixas temperaturas, sendo dificilmente detectado por ensaios de permeação por via gasosa [109].

Estudos indicam que a difusão do hidrogênio através dos contornos de grão do níquel nanocristalino pode ser até 40 vezes maior do que na matriz [108].

O maior desafio na compreensão dos efeitos dos contornos de grão sobre a difusividade do hidrogênio reside em conseguir avaliar separadamente os mecanismos de curto circuito e aprisionamento e caracterizar a competição entre os mesmos [108].

Ensaio de permeação de hidrogênio por via gasosa realizados em amostras de níquel monocristalino, ou seja, com ausência de contornos de grão, e policristalino na faixa de temperaturas 300 – 480°C evidenciam uma maior difusividade do hidrogênio no material policristalino, explicitando assim a ocorrência de curto circuito através dos contornos de grão. Além disso, o tratamento das curvas experimentais demonstra que o efeito de curto circuito para a difusão do hidrogênio através dos contornos de grão também segue o modelo Fickiano descrito pela Equação 20 [109].

O confronto das informações acima apresentadas, referentes a ligas metálicas com estrutura cristalina semelhante à da liga de estudo, com as curvas experimentais de permeação de hidrogênio por via gasosa características da mesma nos estados solubilizado e envelhecido, permite sugerir que haja efeito dos contornos de grão sobre a difusividade do hidrogênio no material.

Sob temperaturas mais baixas, a difusão do hidrogênio ao longo da microestrutura da liga, tanto no estado solubilizado quanto no estado envelhecido, se dá pelo efeito de curto circuito através dos contornos de grão, sem contribuição da matriz austenítica.

Porém, ao elevar a temperatura, a partir de 500°C para a liga no estado solubilizado e 400°C para a liga no estado envelhecido, a difusão através da matriz

austenítica também é ativada. O mecanismo só começa a ocorrer quando há energia suficiente no sistema, a qual é fornecida pelo aumento de temperatura.

Em conclusão, a difusão do hidrogênio em altas temperaturas na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$, nos estados solubilizado e envelhecido 1, é governada não só pelo curto circuito através dos contornos de grão, como também pela difusão ao longo dos sítios intersticiais da rede cristalina da matriz austenítica.

Um mecanismo semelhante é usado para descrever a difusão do hidrogênio no aço super duplex SAF 2507 processado por pressão isostática a quente. Resultados indicam um caminho preferencial para a difusão de hidrogênio (curto circuito) pela interface ferrita/austenita até 400°C. A partir de 450°C, a difusão a longo da austenita deixa de ser insignificante e passa a influenciar sobre a difusividade aparente do hidrogênio na microestrutura [110].

5.2.2. Ensaios de tração em amostras hidrogenadas

As propriedades de tração uniaxial referentes à liga de estudo no estado solubilizado, nas condições não hidrogenada e hidrogenada via hidrogenação eletrolítica durante 7 dias foram obtidas por ensaios de tração uniaxial, adotando uma taxa de deformação de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. As curvas de tração resultantes estão apresentadas na Figura 50.

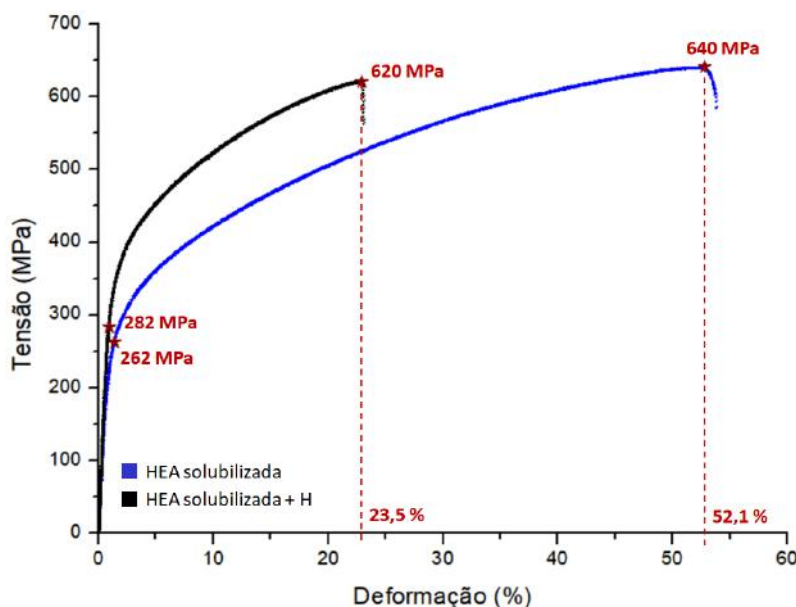


Figura 50 - Curvas tensão x deformação resultantes de ensaios de tração uniaxial empregados em corpos de prova da liga solubilizada, nos estados não hidrogenado e após hidrogenação eletrolítica, com taxa de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Os resultados experimentais obtidos evidenciam o efeito fragilizante do hidrogênio no material, afetando especialmente a ductilidade. O valor de deformação à fratura do material sofreu uma queda de 54,9 % em decorrência da permeação do hidrogênio através da superfície.

Os valores de tensão limite de escoamento não sofreram deterioração em função da hidrogenação. Ao contrário, um pequeno aumento desses valores é observado em função da presença do hidrogênio no material, evidenciando um aumento do encruamento.

O aumento do limite de escoamento e da tensão limite de resistência à tração ocasionados pela hidrogenação eletrolítica de um aço inoxidável austenítico foram associados ao fato de o hidrogênio poder promover endurecimento por solução sólida, atuando como átomo intersticial na rede cristalina do material.

É importante ressaltar que o tempo de hidrogenação empregado no presente trabalho não foi suficiente para garantir a difusão do hidrogênio ao longo de toda a espessura do corpo de prova, uma vez que, conforme anteriormente calculado, a difusividade do mesmo no material é muito lenta à temperatura ambiente. Desse modo, é possível afirmar que o efeito fragilizante evidenciado pela comparação das curvas de tração x deformação presentes na Figura 50 é induzido pela presença de hidrogênio especialmente na região próxima à superfície do corpo de prova.

Analogamente ao que foi feito para a liga de estudo no estado solubilizado, o efeito do hidrogênio sobre as propriedades de tração da liga de estudo no estado envelhecido também foi explorado, adotando a mesma metodologia experimental. As curvas de tração resultantes estão apresentadas na Figura 51.

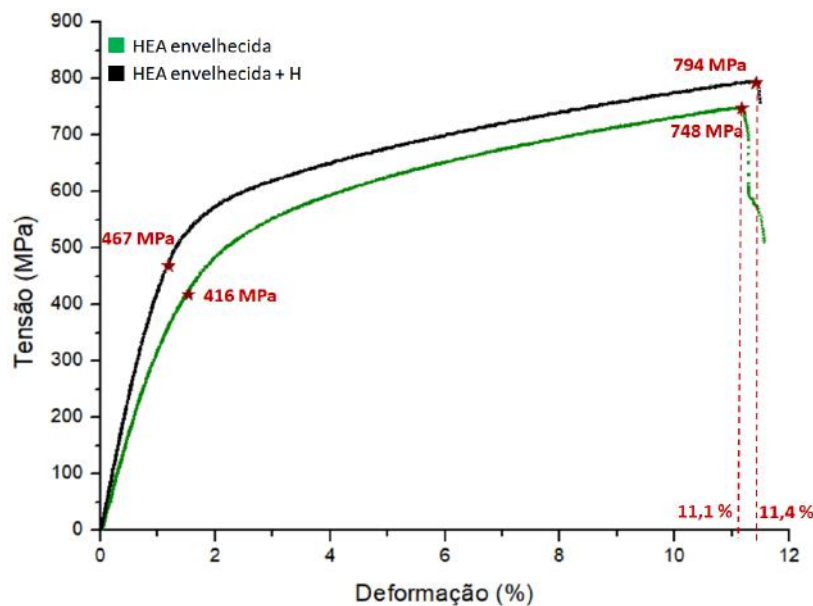


Figura 51 - Curvas tensão x deformação resultantes de ensaios de tração uniaxial empregados em corpos de prova da liga envelhecida 1, nos estados não hidrogenado e após hidrogenação eletrolítica, com taxa de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

A comparação entre as curvas tração x deformação características do material de estudo no estado envelhecido 1, nas condições hidrogenado e não hidrogenado, não evidencia deterioração das propriedades de tração do mesmo em função do emprego de hidrogenação eletrolítica. Pelo contrário, os valores de limite de escoamento, limite de resistência à tração e deformação à fratura sofrem pequeno aumento pela presença de hidrogênio na microestrutura, sugerindo que o material não seja susceptível à fragilização pelo hidrogênio.

Como o valor de difusividade aparente do hidrogênio para o material no estado envelhecido à temperatura ambiente é comparável ao calculado para o mesmo no estado solubilizado, e o segundo sofreu efeito de fragilização decorrente dos mesmos parâmetros de hidrogenação eletrolítica, seria coerente afirmar que a hidrogenação empregada foi suficiente para promover a difusão do hidrogênio ao longo de uma espessura, mesmo que pequena, do corpo de prova de tração.

No entanto, vale ressaltar que, apesar de não ser significativo sob altas temperaturas, o efeito de aprisionamento do hidrogênio por precipitados à temperatura ambiente na liga no estado envelhecido não pode ser desconsiderado. Isso significa dizer que os valores de difusividade aparente calculados para a liga de estudo nos dois estados à temperatura ambiente, extrapolando as difusividades aparentes obtidas por curvas de permeação realizadas sob altas temperaturas, desconsideram a presença de

sítios aprisionados atrasando o caminho difusional do hidrogênio na microestrutura, mecanismo esse que pode ser bem significativo na liga no estado envelhecido.

O efeito de aprisionamento faz com que a microestrutura solubilize mais hidrogênio, resultando em um menor perfil de concentração do átomo ao longo da espessura do corpo de prova, conforme esquematizado na Figura 52. No esquema, C_c representa a concentração crítica para a fragilização do material pelo hidrogênio, s a espessura do material, x_e a espessura fragilizada da liga no estado envelhecido e x_s a espessura fragilizada da liga no estado solubilizado.

Desse modo, a concentração crítica de hidrogênio para fragilização do material só é atingida em uma camada muito pequena, não afetando significativamente as propriedades de tração globalmente.

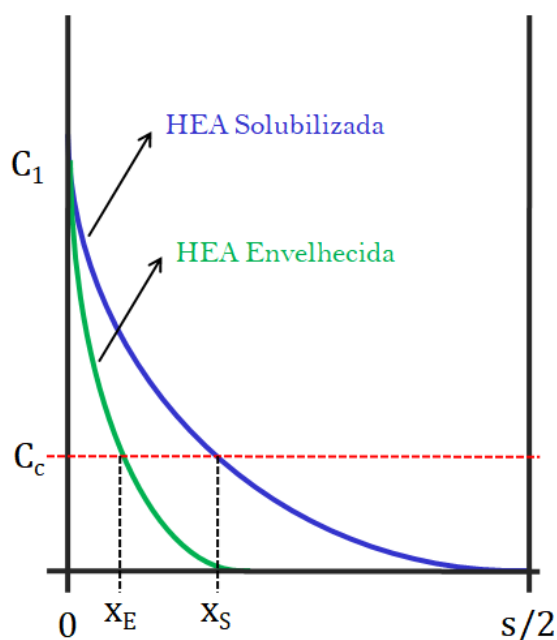


Figura 52 - Diagrama esquemático do perfil de concentração do hidrogênio ao longo de metade da espessura de amostras da liga de estudo nos estados solubilizado e envelhecido. Em vermelho está indicada a concentração crítica para a fragilização do material pelo hidrogênio.

Com base nos resultados obtém-se que, nas condições de hidrogenação empregadas, o material solubilizou grandes quantidades de hidrogênio e não fragilizou.

Além disso, cabe ressaltar que alguns estudos presentes na literatura denotam que as propriedades de tração da liga $Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}Cr_{20}$ não são afetadas ou podem até ser melhoradas pela presença de hidrogênio na microestrutura [111, 36], enquanto que outros evidenciam a susceptibilidade à fragilização pelo hidrogênio da mesma liga [112].

Corpos de prova da liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ fabricados seguindo sequência de processamento “fusão → laminação → solubilização → envelhecimento → resfriamento em água”, denominados “HEA envelhecida 2” também foram submetidos a ensaios de tração uniaxial nas condições não hydrogenado e hydrogenado, segundo o mesmo protocolo detalhado para a liga de estudo nos estados solubilizado e envelhecido.

Cabe ressaltar que a única diferença entre as ligas nos estados envelhecido 1 e envelhecido 2 é o resfriamento no forno, conduzido na primeira, e em água, conduzido na segunda, após tratamento térmico de envelhecimento.

As curvas de tração resultantes estão apresentadas na Figura 53.

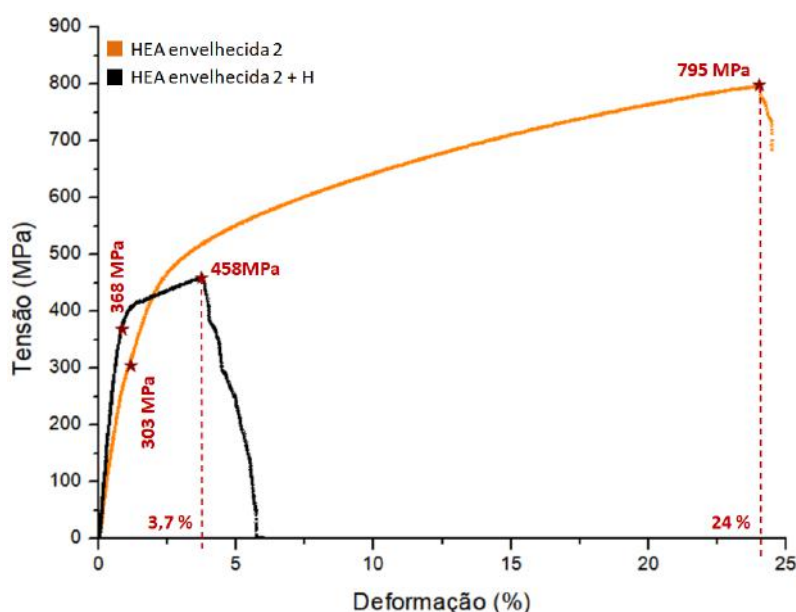


Figura 53 - Curvas tensão x deformação resultantes de ensaios de tração uniaxial empregados em corpos de prova da liga envelhecida 2, nos estados não hydrogenado e após hydrogenação eletrolítica, com taxa de $3,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Os resultados experimentais obtidos evidenciam os severos efeitos fragilizantes decorrentes da permeação do hidrogênio a partir da superfície do material, resultando em significativa redução de ductilidade, de 84,6 %, e queda da tensão limite de resistência à tração de 795 MPa na condição não hydrogenado para 458 MPa na condição hydrogenado.

O acúmulo de tensões residuais na microestrutura da liga em função do resfriamento rápido podem ter promovido a concentração preferencial do hidrogênio nessas regiões, potencializando o efeito de fragilização, conforme observado.

5.2.3. Análise Fractográfica

A análise fractográfica das superfícies após ensaios de tração realizados na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado solubilizado, na condição não hydrogenada, está apresentada na Figura 54. Ambas as superfícies apresentadas, tanto a referente à região periférica do corpo de prova quanto à região central, apresentam características de fratura dúctil, pela formação e coalescimento de micro vazios (*dimples*).

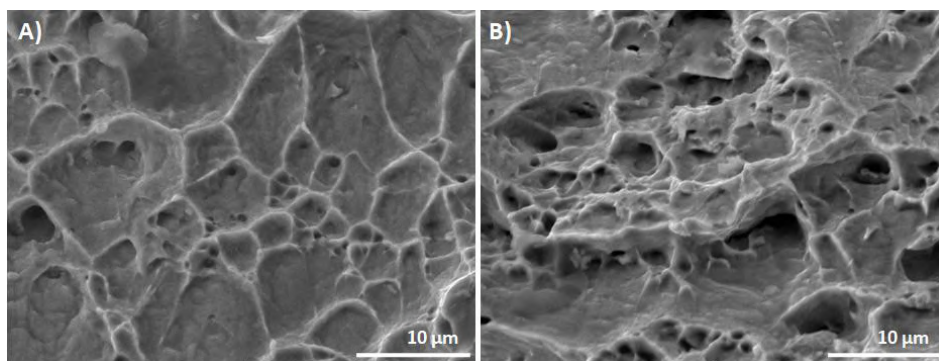


Figura 54 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado solubilizado, na condição não hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

A Figura 55 mostra as superfícies de fratura da liga de estudo no estado solubilizado, na condição hydrogenada. A análise fractográfica apresenta aspectos característicos de fratura frágil na região periférica do corpo de prova, com zonas mais lisas, marcas de rios e planos de clivagem. No entanto, na região central é retido o comportamento dúctil.

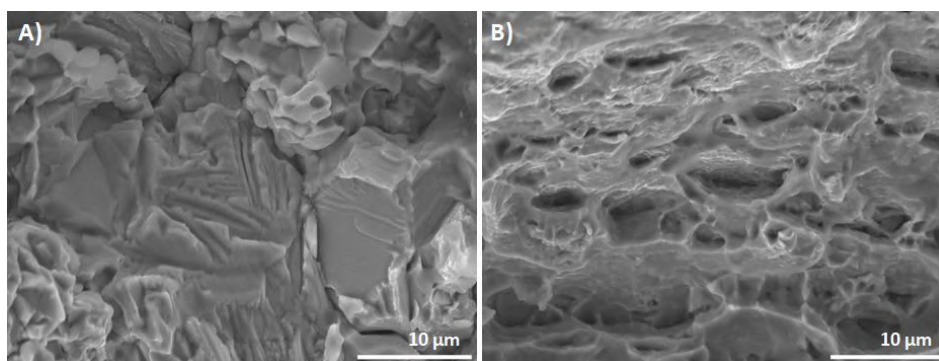


Figura 55 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado solubilizado, na condição hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

A Figura 56 apresenta uma visão global de superfície da fratura do corpo de prova da liga de estudo no estado solubilizado, na condição hydrogenada. É possível destacar o efeito fragilizante do hidrogênio em regiões próximas à superfície.

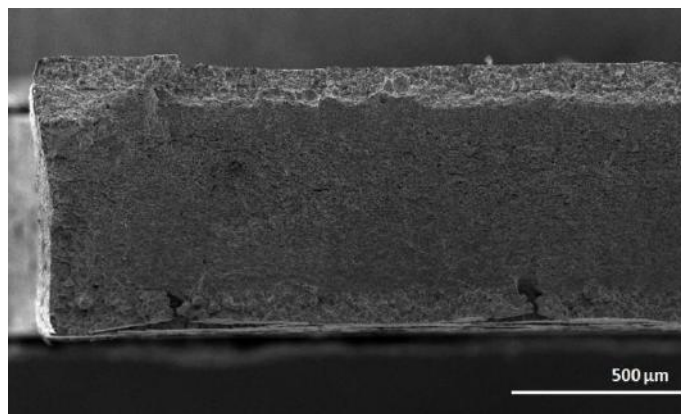


Figura 56 - Visão global da superfície de fratura da liga de estudo no estado solubilizado, na condição higenada.

Na Figura 57 está evidenciada a mudança de comportamento frágil-dúctil ao longo da espessura do corpo de prova de tração da liga de estudo no estado solubilizado, na condição hidrogenada. Como já mencionado, essa transição se deve ao fato de o tempo de hidrogenação eletrolítica de 7 dias imposto no presente trabalho não ser suficiente para garantir a permeação do hidrogênio à partir da superfície metálica até o centro do corpo de prova. Desse modo, a fragilização ocorre principalmente em regiões próximas à superfície, não afetando a ductilidade da liga na região central.

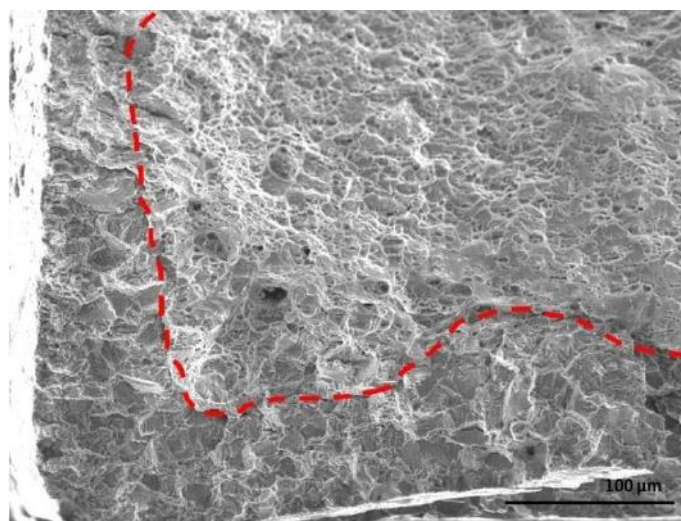


Figura 57 - Mudança de comportamento frágil-dúctil ao longo da espessura do corpo de prova da liga de estudo no estado solubilizado, na condição hidrogenada.

A análise fractográfica das superfícies após ensaios de tração realizados na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado envelhecido 1, na condição não hidrogenada, está apresentada na Figura 58. Ambas as superfícies apresentam micro vazios (*dimples*), característicos de fratura dúctil, porém, também são identificadas regiões mais lisas, de aspecto misto, características de fratura por clivagem ou quase-clivagem. Tal

observação corrobora com a baixa ductilidade observada nos ensaios de tração realizados na liga.

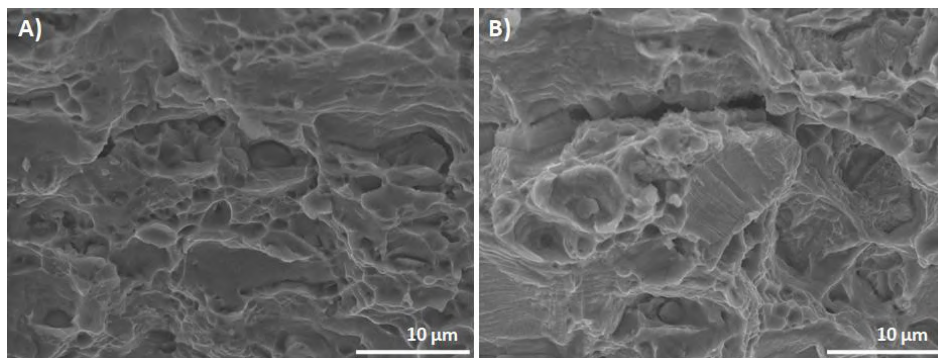


Figura 58 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado envelhecido 1, na condição não hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

A Figura 59 mostra as superfícies de fratura da liga de estudo no estado envelhecido 1, na condição hydrogenada. A análise fractográfica de ambas as regiões, periférica e central, evidencia a presença de numerosos e muito finos micro vazios (*dimples*) característicos de fratura dúctil, bem como algumas zonas lisas, com marcas de rios de planos de clivagem, característicos de fratura frágil.

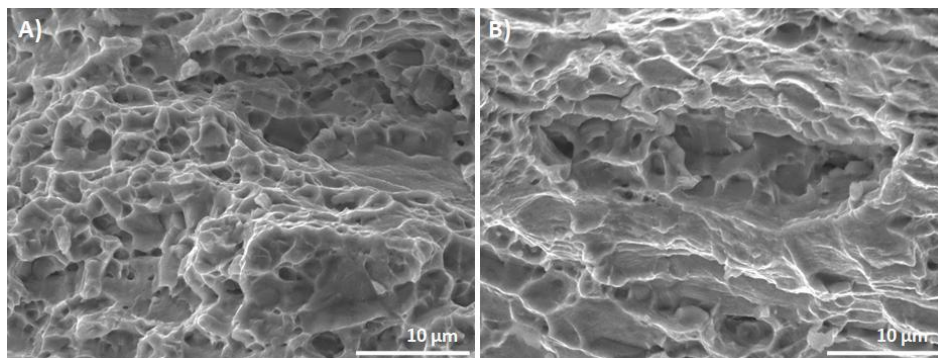


Figura 59 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado envelhecido 1, na condição hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

É possível observar uma maior ocorrência de micro vazios muito finos, principalmente na região periférica da superfície de fratura, quando comparado à superfície de fratura da liga de estudo no estado envelhecido, na condição não hydrogenada. Tal fato pode ser evidência da ocorrência de nanomaclagem promovida pela presença do hidrogênio na microestrutura, mecanismo relatado na literatura para a liga de Cantor ($\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}$) submetida à hidrogenação eletrolítica [111].

Na Figura 60 está apresentada a análise fractográfica das superfícies após ensaios de tração realizados na liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado envelhecido 2 (resfriamento em água), na condição não hydrogenada. Ambas as superfícies

apresentadas, região periférica e região central, apresentam características de fratura dúctil, pela formação e coalescimento de micro vazios (*dimples*). São ainda identificadas pequenas zonas lisas, com marcas de rios de planos de clivagem, característicos de fratura frágil.

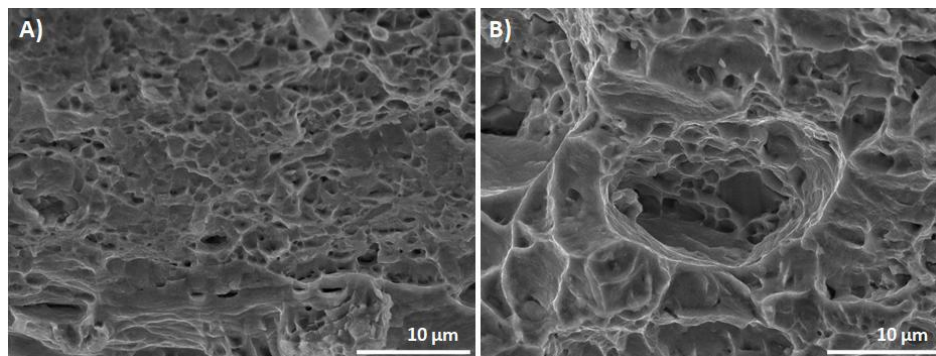


Figura 60 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado envelhecido 2 (resfriamento em água), na condição não hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

A Figura 61 mostra as superfícies de fratura da liga de estudo no estado envelhecido 2, na condição hydrogenada. A análise fractográfica apresenta aspectos característicos de fratura frágil na região periférica do corpo de prova, com zonas mais lisas, marcas de rios, planos de clivagem e morfologias de fratura intergranular. No entanto, na região central é retido o comportamento dúctil.

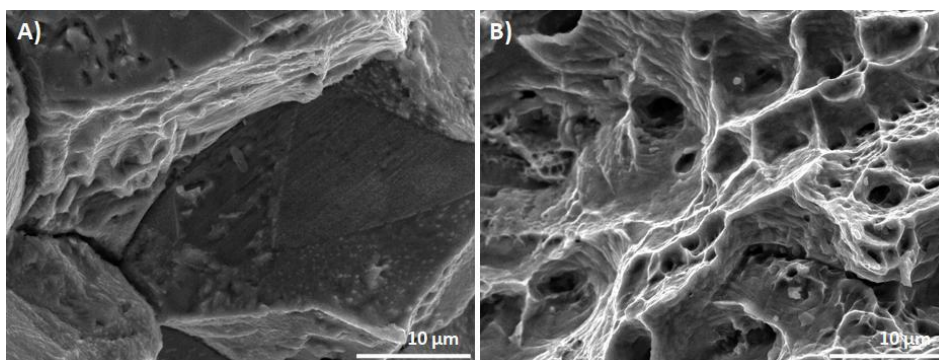


Figura 61 - Superfícies de fratura referentes à liga de estudo no estado envelhecido 2 (resfriamento em água), na condição hydrogenada. A) próximo à superfície. B) centro.

Uma fractografia englobando toda a espessura do corpo de prova de tração da liga de estudo no estado envelhecido 2 (resfriamento em água), na condição hydrogenada, presente na Figura 62, permite distinguir facilmente a transição do comportamento frágil, na periferia, para o comportamento dúctil, no centro. É possível notar que o material é severamente afetado pelo hidrogênio na região periférica, apresentando modo de fratura frágil intergranular.

Analogamente ao evidenciado na Figura 57 e discutido no presente trabalho para a liga no estado solubilizado, as condições de hidrogenação eletrolítica empregadas no corpo de prova não foram suficientes para que o hidrogênio permeasse até o centro do mesmo, fazendo assim com que o comportamento dúctil fosse retido na região.

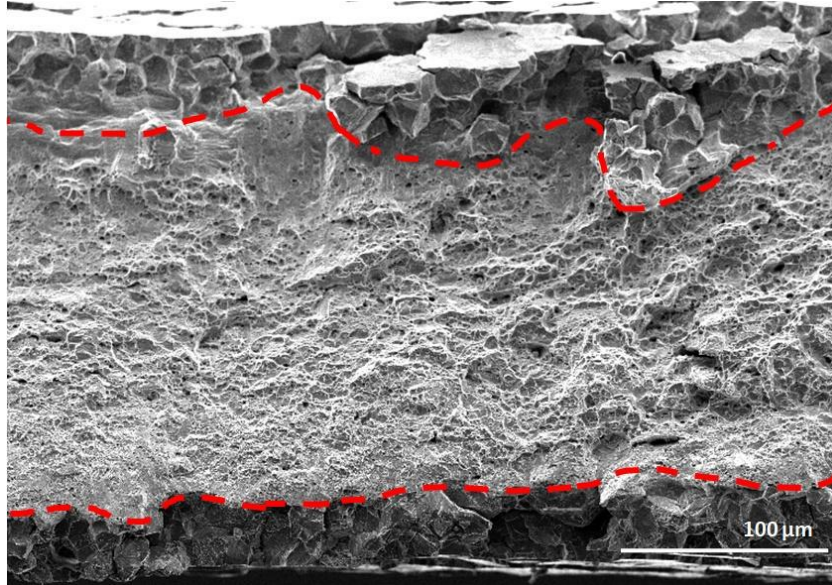


Figura 62 - Mudança de comportamento frágil-dúctil ao longo da espessura do corpo de prova da liga de estudo no estado envelhecido 2 (resfriamento em água), na condição hidrogenada.

Análises mais aprofundadas ainda se fazem necessárias para melhor compreensão dos mecanismos de fragilização por hidrogênio atuantes na microestrutura da liga.

6. CONCLUSÕES

A liga de alta entropia endurecível por precipitação de composição $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ foi projetada e sintetizada pela primeira vez no presente trabalho. No estado solubilizado, a mesma apresenta microestrutura majoritariamente monofásica, com todos os elementos constituintes dispostos de maneira randômica em uma rede cristalina cúbica de faces centradas. A liga sofre precipitação de fases secundárias por tratamento térmico de envelhecimento, aumentando assim suas propriedades mecânicas. Quando envelhecida a 650 °C por 4 horas sob vácuo e, em seguida, resfriada no forno, a liga sofre precipitação na matriz austenítica, aumentando seu limite de escoamento em 58,8 %. O ganho de resistência é acompanhado de perda de ductilidade, com a deformação à fratura caindo de 52,1 %, no estado solubilizado, para 11,1 %, no estado envelhecido.

Ensaio de permeação por via gasosa foram realizados na faixa de temperaturas entre 350°C e 550°C com o objetivo de determinar os valores de difusividade aparente do hidrogênio nas ligas exploradas em função da temperatura. À partir desses dados, foi possível calcular a constante pré-exponencial D_0 , a energia de ativação para a difusão E , bem como a difusividade aparente do hidrogênio à temperatura ambiente. Para a liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado solubilizado, os valores obtidos foram $D_0 = 1,71 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $E = 44,36 \text{ kJ/mol}$ e $D_{\text{Tamb}} = 2,87 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, respectivamente. Para a liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ no estado envelhecido 1, os valores obtidos foram $D_0 = 1,24 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, $E = 41,87 \text{ kJ/mol}$ e $D_{\text{Tamb}} = 5,69 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. A liga apresenta, tanto no estado solubilizado quanto no estado envelhecido, difusividade à temperatura ambiente comparável à de aços inoxidáveis duplex e de superligas de níquel.

Não foi observado efeito significativo da precipitação na matriz austenítica sobre a permeação do hidrogênio na faixa de temperaturas empregada nos ensaios de permeação por via gasosa.

A análise detalhada das curvas de permeação da liga em ambos os estados sugere que a difusão do hidrogênio ao longo da microestrutura seja governada pelo mecanismo de curto circuito através dos contornos de grão. Isso explicaria a baixa influência da precipitação sobre a difusividade, uma vez que a mesma ocorre no interior do grão. Sob temperaturas suficientemente altas, a difusividade ao longo da matriz austenítica também passa a ocorrer.

À partir dos ensaios de tração realizados, foi possível concluir que a hidrogenação eletrolítica leva à deterioração das propriedades mecânicas da liga $\text{Fe}_{38}\text{Mn}_{25}\text{Ni}_{24}\text{Co}_5\text{Cr}_2\text{Al}_4\text{Ti}_2$ nos estados solubilizado e envelhecido 2 (resfriamento em água). A fragilização é mais severa na liga no segundo estado, uma vez que o acúmulo de tensões residuais na microestrutura em decorrência do resfriamento rápido é um fator crítico para a fragilização pelo hidrogênio. Aparentemente, a hidrogenação eletrolítica não afetou significativamente as propriedades de tração da liga no estado envelhecido 1 (resfriamento no forno).

Os resultados experimentais apresentados nessa dissertação destacam o caráter promissor da exploração de ligas de alta entropia endurecíveis por precipitação para aplicações que requerem elevada resistência mecânica associada à boa resistência à fragilização pelo hidrogênio.

7. TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, podem ser destacadas as seguintes etapas:

1. Emprego de técnicas de caracterização microestrutural mais precisas como a microscopia eletrônica de transmissão (MET) com o objetivo de identificar a precipitação fina da fase coerente γ' .
2. Reavaliação da rota de processamento da liga, explorando novos parâmetros para o tratamento térmico de envelhecimento, a fim de refinar a microestrutura e a precipitação e, conseqüentemente, melhorar as propriedades mecânicas da liga.
3. Emprego do software Thermo-Calc[®] para a otimização da composição química da ligas de alta entropia endurecíveis por precipitação.
4. Avaliação do aprisionamento do hidrogênio na microestrutura através da análises de espectroscopia de dessorção térmica (TDS).

8.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] L. S. Zhang, G. L. Ma, L. C. Fu *et al.*, “Recent Progress in High-Entropy Alloys,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 631–632, pp. 227–232, 2013.
- [2] B. S. Murty, *High-entropy alloys*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [3] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. *et al.*, “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004.
- [4] J.-W. Yeh, “Recent Progress in High - entropy Alloys,” *Ann. Chim. – Sci. des Mater.*, vol. 31, pp. 633–648, 2006.
- [5] W. R. Wang, W. L. Wang, J. W. Yeh, “Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures,” *J. Alloys Compd.*, vol. 589, pp. 143-152, 2014.
- [6] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor *et al.*, “A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications,” *Science*, vol. 345, pp. 1153-1158, 2014.
- [7] T. Yang, Y. Zhao, W. Liu *et al.*, “L12-strengthened high-entropy alloys for advanced structural applications,” *J. Mater. Res.*, pp. 1–15, Jun. 2018.
- [8] Z. Wang, A. Genc, I. Baker, “Direct versus indirect particle strengthening in a strong, ductile FeNiMnAlTi high entropy alloy,” *Mater. Charact.*, vol. 132, pp. 156-161, 2017.
- [9] J.-W. Yeh, “Overview of High-Entropy Alloys,” in *High-Entropy Alloys*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 1–19.
- [10] “ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books.” disponível em <<http://www.sciencedirect.com/>>. acessado em 08/11/2018
- [11] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 213–218, Jul. 2004.
- [12] D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys*. Nelson Thornes, 2001.
- [13] S. H. Chen Y, Duval T, Hung U, Yeh J, “Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 9, pp. 2257–2279, Sep. 2005.
- [14] D. B. Miracle, O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Materialia.*, vol. 122, pp. 448-511, 2017.
- [15] Y. J. Chen T, Wong M, Shun T, “Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 188–189, pp. 193–200, Nov. 2004.
- [16] C.-Y. Cheng, Y.-C. Yang, Y.-Z. Zhong, *et al.*, “Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 299-311, 2017.
- [17] J. W. Yeh, “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys,” *JOM*, vol. 65, pp. 1759-1771, 2013.

- [18] J.-W. Yeh, “Physical Metallurgy,” in *High-Entropy Alloys*, Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 51–113.
- [19] J.-W. Yeh, “Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys,” in *Jom*, vol. 67, pp. 2254–2261, 2015.
- [20] E. J. Pickering, N. G. Jones, “High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects,” *Int. Mater. Rev.*, vol 61, pp. 183–202, 2016.
- [21] “TABELA PERIÓDICA COMPLETA.” disponível em: <https://www.tabelaperiodicacompleta.com/imprimir-tabela-periodica/>. acessado em 17/10/2017
- [22] J. W. Yeh, A. C. Yeh, S. Y. Chang, “Potential applications and prospects,” in *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 2016.
- [23] J. W. Yeh, S. J. Lin, S. Y. Chang, “High-entropy coatings,” in *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 2016.
- [24] C. Zhang, M. C. Gao, “CALPHAD modeling of high-entropy alloys,” in *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 2016.
- [25] D. Ma, B. Grabowski, F. Körmann *et al.*, “Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: Importance of entropy contributions beyond the configurational one,” *Acta Mater.*, vol. 100, pp. 90–97, 2015.
- [26] B. Gludovatz, E. P. George, R. O. Ritchie, “Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy,” *JOM*, vol 67, pp. 2262–2270, 2015.
- [27] A. Gali, E. P. George, “Tensile properties of high- and medium-entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 39, pp. 74–78, 2013.
- [28] S. H. Joo, H. Kato, M. J. Jang *et al.*, “Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, 2017.
- [29] F. Otto, A. Dlouhy, C. Somsen *et al.*, “The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *Acta Mater.*, 2013.
- [30] W. Huo, F. Fang, H. Zhou *et al.*, “Remarkable strength of CoCrFeNi high-entropy alloy wires at cryogenic and elevated temperatures,” *Scr. Mater.*, vol. 141, pp. 125–128, 2017.
- [31] A. J. Zaddach, C. Niu, C. C. Koch *et al.*, “Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy,” *JOM*, vol. 65, pp. 1780–1789, 2013.
- [32] E. I. Galindo-Nava and P. E. J. Rivera-Díaz-del-Castillo, “Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects,” *Acta Mater.*, 2017.
- [33] K. V. S. Thurston, B. Gludovatz, A. Hohenwarter *et al.*, “Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi,” *Intermetallics*, vol. 88, pp. 65–72, 2017.
- [34] J. X. Fu, C. M. Cao, W. Tong *et al.*, “The tensile properties and serrated flow behavior of a thermomechanically treated CoCrFeNiMn high-entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 690, pp. 418–426, 2017.
- [35] Y. Zhao, D. H. Lee, J. A. Lee *et al.*, “Hydrogen-induced nanohardness variations in a

- CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 12015–12021, 2017.
- [36] Y. Zhao, D. H. Lee, M. Y. Seok *et al.*, “Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement,” *Scr. Mater.*, 2017.
 - [37] S. J. Sun, Y. Z. Tian, H. R. Lin *et al.*, “Enhanced strength and ductility of bulk CoCrFeMnNi high entropy alloy having fully recrystallized ultrafine-grained structure,” *Mater. Des.*, vol. 133, pp. 122–127, 2017.
 - [38] C. C. Tasan, Y. Deng, K. G. Pradeep, M. J. Yao, H. Springer, and D. Raabe, “Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System,” *Jom*, vol. 66, no. 10, pp. 1993–2001, 2014.
 - [39] K. G. Pradeep, C. C. Tasan, M. J. Yao, Y. Deng, H. Springer, and D. Raabe, “Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 648, pp. 183–192, 2015.
 - [40] Y. Zhang, Z. P. Lu, S. G. Ma, P. K. Liaw, Z. Tang, Y. Q. Cheng, and M. C. Gao, “Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys,” *MRS Commun.*, vol. 4, no. 2, pp. 57–62, 2014.
 - [41] M. J. Yao, K. G. Pradeep, C. C. Tasan, and D. Raabe, “A novel , single phase , non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility,” *Scr. Mater.*, vol. 72–73, pp. 5–8, 2014.
 - [42] B. D. Miracle, D. J. Miller, N. O. Senkov, C. Woodward, D. M. Uchic, and J. Tiley, “Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications,” *Entropy* , vol. 16, no. 1. 2014.
 - [43] D. Ma, M. Yao, K. G. Pradeep, C. C. Tasan, H. Springer, and D. Raabe, “Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 98, pp. 288–296, 2015.
 - [44] H. L. Chen, H. Mao, and Q. Chen, “Database development and Calphad calculations for high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips,” *Mater. Chem. Phys.*, 2017.
 - [45] D. Ma, M. Yao, K. G. Pradeep, C. C. Tasan, H. Springer, and D. Raabe, “Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys,” *Acta Mater.*, 2015.
 - [46] Y. Deng, C. C. Tasan, K. G. Pradeep *et al.* “Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy,” *Acta Mater.*, vol. 94, pp. 124–133, 2015.
 - [47] Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, and C. C. Tasan, “Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off,” *Nature*, vol. 534, no. 7606, pp. 227–230, 2016.
 - [48] Z. Li, C. C. Tasan, K. G. Pradeep, and D. Raabe, “A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior,” *Acta Mater.*, vol. 131, pp. 323–335, 2017.
 - [49] K. R. Lim, K. S. Lee, J. S. Lee, J. Y. Kim, H. J. Chang, and Y. S. Na, “Dual-phase high-entropy alloys for high-temperature structural applications,” *J. Alloys Compd.*, vol. 728, 2017.
 - [50] W. H. Liu, T. Yang, and C. T. Liu, “Precipitation hardening in CoCrFeNi-based high entropy alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, pp. 1–10, 2017.

- [51] D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev, Y. V. Ivanisenko, S. V. Zharebtsov, M. A. Tikhonovsky, and N. D. Stepanov, "Novel Fe₃₆Mn₂₁Cr₁₈Ni₁₅Al₁₀ high entropy alloy with bcc/B2 dual-phase structure," *J. Alloys Compd.*, vol. 705, pp. 756–763, 2017.
- [52] B. Gwalani, V. Soni, M. Lee, S. A. Mantri, Y. Ren, and R. Banerjee, "Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy," *Mater. Des.*, vol. 121, pp. 254–260, 2017.
- [53] J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang, X. D. Xu, M. W. Chen, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, K. An, and Z. P. Lu, "A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties," *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 187–196, 2016.
- [54] S. Lynch, "Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms," *Corros. Rev.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 105–123, 2012.
- [55] S. Lynch, R. Gangloff, and B. Somerday, *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. 2012.
- [56] D. B. Rosado, "Comparação do efeito da fragilização por hidrogênio em aços com resistência à tração acima de 1000 MPa," Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Escola de Engenharia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais., 2011.
- [57] J. Song and W. A. Curtin, "A nanoscale mechanism of hydrogen embrittlement in metals," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 4, pp. 1557–1569, 2011.
- [58] Y. Fukai, *The metal-hydrogen system : basic bulk properties*. Springer, 2005.
- [59] M. E. Stroe, "HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF FERROUS MATERIALS," 2006.
- [60] L. Roberto De Oliveira Costa, "SUSCEPTIBILIDADE À FRAGILIZAÇÃO PELO HIDROGÊNIO DA JUNTA SOLDADA DO AÇO 2,25Cr-1Mo," UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2011.
- [61] V. Olden, C. Thaulow, and R. Johnsen, "Modelling of hydrogen diffusion and hydrogen induced cracking in supermartensitic and duplex stainless steels," *Mater. Des.*, 2008.
- [62] D. P. Dunne, D. Hejazi, A. A. Saleh, A. J. Haq, A. Calka, and E. V. Pereloma, "Investigation of the effect of electrolytic hydrogen charging of X70 steel: I. The effect of microstructure on hydrogen-induced cold cracking and blistering," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2016.
- [63] J. (Jean) Philibert, *Atom movements : diffusion and mass transport in solids*. Editions de Physique, 1991.
- [64] J. Alsarraf, "Hydrogen Embrittlement Susceptibility of Super Duplex Stainless Steels," Cranfield University, 2010.
- [65] B. R. S. Da Silva, F. Salvio, and D. S. Dos Santos, "Hydrogen induced stress cracking in UNS S32750 super duplex stainless steel tube weld joint," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2015.
- [66] C. S. Marchi, B. P. Somerday, and S. L. Robinson, "Permeability, solubility and diffusivity of hydrogen isotopes in stainless steels at high gas pressures," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007.
- [67] C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li, and Y. F. Cheng, "Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking," *Int. J. Hydrogen*

Energy, 2009.

- [68] Z. Tarzimoghadam, D. Ponge, J. Klöwer, and D. Raabe, "Hydrogen-assisted failure in Ni-based superalloy 718 studied under in situ hydrogen charging: The role of localized deformation in crack propagation," *Acta Mater.*, 2017.
- [69] Z. Tarzimoghadam, D. Ponge, J. Kloewer, and D. Raabe, "Hydrogen-assisted Failure in Nickel base Alloy UNS N07718," in *Corrosion*, 2016.
- [70] D. Eliezer and T. Boellinghaus, "Hydrogen Trapping Mechanisms in structural Materials," in *Proceedings of the 2008 International hydrogen Conference*, 2009.
- [71] N. Boes and H. Züchner, "Electrochemical methods for studying diffusion, permeation and solubility of hydrogen in metals," *J. Less-Common Met.*, 1976.
- [72] R. Silverstein and D. Eliezer, "Mechanisms of hydrogen trapping in austenitic, duplex, and super martensitic stainless steels," *J. Alloys Compd.*, 2017.
- [73] S. Robinson, B. Somerday, and N. Moody, "Hydrogen Embrittlement of Stainless Steels," *Proc. 11th Internat. Conf. ...*, 2005.
- [74] V. G. Gavriljuk, V. N. Shivanyuk, and J. Foct, "Diagnostic experimental results on the hydrogen embrittlement of austenitic steels," *Acta Mater.*, 2003.
- [75] T. Michler and J. Naumann, "Hydrogen environment embrittlement of austenitic stainless steels at low temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008.
- [76] T. Michler, C. San Marchi, J. Naumann, S. Weber, and M. Martin, "Hydrogen environment embrittlement of stable austenitic steels," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012.
- [77] P. Craidy, L. Briottet, and D. Santos, "Hydrogen-Microstructure-Mechanical properties interactions in super duplex stainless steel components," in *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015.
- [78] A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, and K. Verbeken, "Characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steels," in *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015.
- [79] Q. Liu, Q. Zhou, J. Venezuela, M. Zhang, J. Wang, and A. Atrens, "A review of the influence of hydrogen on the mechanical properties of DP, TRIP, and TWIP advanced high-strength steels for auto construction," *Corrosion Reviews*. 2016.
- [80] M. Koyama, E. Akiyama, K. Tsuzaki, and D. Raabe, "Hydrogen-assisted failure in a twinning-induced plasticity steel studied under in situ hydrogen charging by electron channeling contrast imaging," *Acta Mater.*, 2013.
- [81] S. Bechtle, M. Kumar, B. P. Somerday, M. E. Launey, and R. O. Ritchie, "Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials," *Acta Mater.*, 2009.
- [82] O. A. El kebir and A. Szummer, "Comparison of hydrogen embrittlement of stainless steels and nickel-base alloys," *Int. J. Hydrogen Energy*, 2002.
- [83] A. Abu-Odeh, E. Galvan, T. Kirk, H. Mao, Q. Chen, P. Mason, R. Malak, and R. Arróyave, "Efficient exploration of the High Entropy Alloy composition-phase space," *Acta Mater.*, 2018.
- [84] H. L. Chen, H. Mao, and Q. Chen, "Database development and Calphad calculations for

- high entropy alloys: Challenges, strategies, and tips,” *Mater. Chem. Phys.*, 2018.
- [85] H. Y. Yasuda, H. Miyamoto, K. Cho, and T. Nagase, “Formation of ultrafine-grained microstructure in Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloys with grain boundary precipitates,” *Mater. Lett.*, vol. 199, pp. 120–123, 2017.
 - [86] J. E. Saal, I. S. Berglund, J. T. Sebastian, P. K. Liaw, and G. B. Olson, “Equilibrium high entropy alloy phase stability from experiments and thermodynamic modeling,” *Scr. Mater.*, 2018.
 - [87] B. Gwalani, V. Soni, D. Choudhuri, M. Lee, J. Y. Hwang, S. J. Nam, H. Ryu, S. H. Hong, and R. Banerjee, “Stability of ordered L1₂ and B2 precipitates in face centered cubic based high entropy alloys - Al_{0.3}CoFeCrNi and Al_{0.3}CuFeCrNi₂,” *Scr. Mater.*, 2016.
 - [88] A. M. Manzoni and U. Glatzel, “New multiphase compositionally complex alloys driven by the high entropy alloy approach,” *Mater. Charact.*, Jul. 2018.
 - [89] P. Villars, *Pearson’s handbook : crystallographic data for intermetallic phases.*, 2nd ed. ASM International, 1997.
 - [90] N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, R. S. Chernichenko, M. A. Tikhonovsky, and S. V. Zharebtsov, “Effect of Al on structure and mechanical properties of Fe-Mn-Cr-Ni-Al non-equiatomic high entropy alloys with high Fe content,” *J. Alloys Compd.*, vol. 770, pp. 194–203, Jan. 2019.
 - [91] S. Jiang, Z. Lin, H. Xu, and Y. Sun, “Studies on the microstructure and properties of Al_xCoCrFeNiTi_{1-x} high entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 741, pp. 826–833, Apr. 2018.
 - [92] P. P. Bhattacharjee, G. D. Sathiaraj, M. Zaid, J. R. Gatti, C. Lee, C. W. Tsai, and J. W. Yeh, “Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *J. Alloys Compd.*, 2014.
 - [93] P. Cui, Y. Ma, L. Zhang, M. Zhang, J. Fan, W. Dong, P. Yu, and G. Li, “Microstructure and mechanical behaviors of CoFeNiMnTi_xAl_{1-x} high entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 731, pp. 124–130, Jul. 2018.
 - [94] S.-K. Wong, T.-T. Shun, C.-H. Chang, and C.-F. Lee, “Microstructures and properties of Al_{0.3}CoCrFeNiMn_x high-entropy alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 146–151, May 2018.
 - [95] Y. L. Zhao, T. Yang, J. H. Zhu, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C. T. Liu, and J. J. Kai, “Development of high-strength Co-free high-entropy alloys hardened by nanosized precipitates,” *Scr. Mater.*, 2018.
 - [96] Y. J. Chang and A. C. Yeh, “The formation of cellular precipitate and its effect on the tensile properties of a precipitation strengthened high entropy alloy,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 210, pp. 111–119, 2018.
 - [97] J. Wang, S. Niu, T. Guo, H. Kou, and J. Li, “The FCC to BCC phase transformation kinetics in an Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy,” *J. Alloys Compd.*, 2017.
 - [98] “ASM Material Data - 304 Stainless Steel.” disponível em <<http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=mq304a>> acessado em 19/10/2018
 - [99] “201 Austenitic Stainless steel.” disponível em:

- <<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=ebd318a706b845fda3939661849ed0a2>> acessado em 19/10/2018
- [100] “2205 DSS.” disponível em
<<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=086d8b05d09c4963b95253bd278dc4f4&ckck=1>> acessado em 19/10/2018
- [101] N. Yakin, “NAS 660 (UNS S66286) Mechanical Properties Mechanical Properties at Room Temperature Solution treatment 0.2% proof stress Tensile strength.”
- [102] “Special Metals INCONEL® Alloy 718.” disponível em:
<<http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=94950a2d209040a09b89952d45086134>> acessado em 19/10/2018
- [103] F. Yang, R. Song, Y. Li, T. Sun, and K. Wang, “Tensile deformation of low density duplex Fe-Mn-Al-C steel,” *Mater. Des.*, 2015.
- [104] J. Y. Lee and S. M. Lee, “Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystals structures by the desorption thermal analysis technique,” *Surf. Coatings Technol.*, 1986.
- [105] J. Xu, X. K. Sun, Q. Q. Liu, and W. X. Chen, “Hydrogen permeation behavior in IN718 and GH761 superalloys,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 25, no. 3, pp. 539–544, Mar. 1994.
- [106] W. M. Robertson, “HYDROGEN PERMEATION AND DIFFUSION IN INCONEL 718 AND INCOLOY 903.,” *Met. Trans A*, 1977.
- [107] É. M. Wirth, “ESTUDO DA INTERAÇÃO DO HIDROGÊNIO COM A MICROESTRUTURA DA LIGA 725,” Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.
- [108] A. Oudriss, J. Creus, J. Bouhattate, C. Savall, B. Peraudeau, and X. Feaugas, “The diffusion and trapping of hydrogen along the grain boundaries in polycrystalline nickel,” *Scr. Mater.*, 2012.
- [109] Y. Wang, L. Xiong, and S. Liu, “Rapid Hydrogen Transportation Along Grain Boundary in Nickel,” *Acta Metall. Sin. (English Lett.)*, vol. 27, no. 4, pp. 615–620, 2014.
- [110] T. P. de Sequeira, “Estudo da Fragilização pelo Hidrogênio em Aço Inoxidável Super Duplex SAF 2507 Processado Por Pressão Isostática a Quente,” UFRJ/COPPE, 2016.
- [111] H. Luo, Z. Li, and D. Raabe, “Hydrogen enhances strength and ductility of an equiatomic high-entropy alloy,” *Sci. Rep.*, 2017.
- [112] K. E. Nygren, K. M. Bertsch, S. Wang, H. Bei, A. Nagao, and I. M. Robertson, “Hydrogen embrittlement in compositionally complex FeNiCoCrMn FCC solid solution alloy,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2018.